Über

Magnesiumammoniumphosphat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Bube,

aus Leipzig.

Wiesbaden.

C. W. Kreidel's Verlag

1910.

Über

Magnesiumammoniumphosphat.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Bube,

aus Leipzig.

Wiesbaden.

C. W. Kreidel's Verlag

1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren Le Blanc und Hantzsch.

Leipzig, den 29. Oktober 1909.

Der Prokanzellar:

Köster.

Die Abhandlung wird im Juli 1910 in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ abgedruckt werden.

Inhaltsübersicht.

		Seite
Einleitung		1
Die Ausführung der Versuche		3
I.	Die Darstellung reiner Ursubstanzen	6
II.	Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmungen nach der Methode von Schmitz	12
III.	Darstellung von $MgNH_4PO_4$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ und $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$	14
IV.	Leitfähigkeitsmessungen und chemische Löslichkeitsbestimmungen an gemischten Hydraten des $MgNH_4PO_4$	19
	Ergebnisse der Versuche mit gemischten Hydraten in H_2O	26
	Über die Zersetzung von $MgNH_4PO_4$	27
	Ergebnisse der Versuche mit gemischten Hydraten in Salzlösungen	32
V.	Bestimmung des Umwandlungspunktes von $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ und $MgNH_4PO_4 . 1H_2O$	38
VI.	Leitfähigkeitsmessungen und chemische Löslichkeitsbestimmungen an einheitlichen Hydraten	40
	Über den Verlauf der Leitfähigkeitskurven	42
	Chemische Löslichkeitsbestimmungen an Monohydrat	45
	Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur	48
VII.	Ausfällung von Magnesiumhydroxyd	56
VIII.	Die Existenz von $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$	62
IX.	Zusammenfassung der Resultate und Diskussion älterer Arbeiten	63

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546804_0114

Einleitung.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure und des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat sind schon viele und eingehende Untersuchungen angestellt worden. Obwohl sie zum Teil mit viel Sorgfalt und grossem Arbeitsaufwand ausgeführt wurden, führten sie nicht zu völliger Klarheit darüber, durch welche Umstände die Analysenresultate günstig oder ungünstig beeinflusst werden. Dies erhellt zum Beispiel daraus, dass von den letzten Bearbeitern ziemlich stark abweichende Angaben über den Einfluss der Konzentrationen bei der Fällung gegenwärtiger Salze und über den Einfluss der Temperatur gemacht werden. Der Grund für diesen Tatbestand, der übrigens auch bei anderen schwierigeren Problemen zutage tritt, ist offenbar darin zu suchen, dass bei der befolgten Arbeitsmethode die mafsgebenden Umstände nicht hinreichend klar erkannt wurden. Das übliche Verfahren ist dieses. Wenn zum Beispiel der Einfluss der Ammoniumchloridkonzentration festgestellt werden soll, so wird eine Reihe von Analysen ausgeführt, bei denen die Konzentration an Ammoniumchlorid variiert wird. Die übrigen Bedingungen werden möglichst gleich gehalten. Aus der Differenz zwischen gefundener und berechneter Niederschlagsmenge wird dann geschlossen, welchen Einfluss eine Änderung der Konzentration des Ammoniumchlorids auf das Endergebnis hat. Wie weiter unten gezeigt werden wird (Seite 28/30; 33) verändert sich mit der Konzentration des Ammoniumchlorids auch die von OH', HPO_4'' und PO_4''' und zwar in ganz beträchtlichem Mafse, so dass sich im Analysenresultate nicht nur der Einfluss der Veränderung der Konzentration des Ammoniumchlorids, sondern auch der von drei weiteren ausschlaggebenden Ionen bemerkbar macht. Ausser diesen Konzentrationen sind noch andere Umstände, wie die Temperatur der Fällung, die Art und Reihenfolge der Vermischung, die Zusammensetzung der zugegebenen Magnesiumlösung mafsgebend. Diese beeinflussen sich nicht nur in ihrem Wirkungsgrade gegenseitig,

sondern sind auch recht schwierig mit der erforderlichen Konstanz zu verwirklichen. Daraus folgt, dass es bei schwierigeren Problemen unmöglich ist, die mafsgebenden Einflüsse auf diese Weise mit der wünschenswerten Klarheit zu erkennen. Es kommt hinzu, dass die Differenzen zwischen gefundener und berechneter Niederschlagsmenge häufig relativ klein sind, weil nur mit den in der Analyse üblichen kleinen Mengen gearbeitet wird. Auch das hat zur Folge, dass die Schlüsse mit grosser Unsicherheit behaftet sind. Weiterhin ist der Zusammensetzung des Niederschlages nicht genügende Beachtung geschenkt worden. Es wird angenommen, dass $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ ausfällt und nicht beachtet, dass bei höherer Temperatur eventuell $MgNH_4PO_4 . 1H_2O$ oder ein Gemisch der beiden Hydrate ausfällt. Bei der Fällung aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung dürfte zunächst stets vorwiegend $MgHPO_4$ an Stelle von Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden werden. Auf diese Tatsache wird aber nur bei den Angaben über die Gibbs'sche Methode hingewiesen. Es ist deshalb leicht erklärlich, dass die Ansichten über den Einfluss der Konzentration an Ammoniak, Ammonium- und Magnesiumsalzen, der Art und Reihenfolge der Vermischung der Lösungen, der Fällungstemperatur von einander abweichen. Wie am Schlusse dieser Arbeit bei der Diskussion der verschiedenen Methoden gezeigt werden wird, finden manche Abweichungen in den Angaben Erklärung darin, dass sich einzelne Umstände nicht genügend unabhängig von einander variieren lassen.

Man kann jedenfalls sagen, dass es bisher nicht möglich war, mit Sicherheit vorauszusehen, welchen Einfluss eine die erprobten Grenzen überschreitende Variation der Bedingungen auf das Endergebnis gewinnen wird, und dass gewisse Einflüsse bisher infolge der Arbeitsmethode überhaupt übersehen worden sind.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde deshalb auf Vorschlag von Herrn Professor W. Böttger insofern prinzipiell anders verfahren, als zunächst reines Magnesiumammoniumphosphat und die als mögliche Beimengungen in Betracht kommenden Stoffe, $Mg_3(PO_4)_2$, $MgHPO_4$ und $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ dargestellt, beziehungsweise darzustellen versucht wurden. Diese Stoffe wurden dann daraufhin untersucht, wie sie sich gegenüber Wasser und Lösungen einzelner Salze bei verschiedenen Temperaturen verhalten. In dieser Beziehung ist besonders auf die Bestimmung der Löslichkeit und auf das Studium des zeitlichen Verlaufs der Auflösung Gewicht gelegt worden. Erstens, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen,

wieviel Phosphorsäure und Magnesium unter verschiedenen Umständen bei der Fällung gelöst bleibt und beim Auswaschen wieder gelöst wird, wieviel also der gravimetrischen Bestimmung entgeht, zweitens, um Aufschluss darüber zu erhalten, ob der Bodenkörper durch die betreffende Lösung verändert wird. Das letztere muss sich in einer veränderten Löslichkeit oder mindestens in einem anderen Verlaufe der Löslichkeits-Zeitkurven bemerkbar machen, besonders dann, wenn längere Zeit mit häufig erneuerter Lösung behandelt wird.

Der Arbeitsplan war folgender:

Es wurde versucht, reine Phosphorsäure- und Magnesiumursubstanzen herzustellen; dann wurde nachgeprüft, ob die Schmitz'schen Methoden zur Bestimmung von Phosphorsäure und Magnesium genügend einheitliche Resultate geben, um sie bei den im Laufe der Untersuchung auszuführenden Bestimmungen verwenden zu können. Hieran schlossen sich Löslichkeitsbestimmungen an Gemischen von $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ und $MgNH_4PO_4 . 1H_2O$ bei 25^0, die nach Bestimmung des Umwandlungspunktes auch auf einheitliches Mono- und Hexahydrat, sowie auf Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, bei Temperaturen zwischen 18 und 95^0 ausgedehnt wurden. Ferner wurden Versuche darüber angestellt, unter welchen Bedingungen mit der Ausfällung von Magnesiumhydroxyd und Ammoniumphosphat zu rechnen ist.

Aus der Diskussion früherer Untersuchungen über die Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmung lässt sich ersehen, wie weit sich die Ergebnisse mit den Befunden anderer Bearbeiter in Einklang bringen lassen.

Die Ausführung der Versuche.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll einiges über die Ausführung der Versuche vorausgeschickt werden. Die Genauigkeit der analytischen Bestimmungen ergibt sich aus den für alle wichtigeren Fälle nach der Formel $F = \pm \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n(n-1)}}$ [1]) berechneten Werten des mittleren Fehlers des Mittelwertes, F. d ist die Abweichung der Einzelbeobachtungen vom Mittelwert, n die Zahl der Bestimmungen. Wenn bei Parallelbestimmungen grössere Abweichungen auftreten, so ist auf deren mögliche Ursache besonders hingewiesen.

[1]) Ostwald-Luther, Hand- u. Hülfsbuch (1902) S. 7.

Bei den Magnesium- und Phosphorsäurebestimmungen wurde das Glühen des Niederschlages im elektrischen Ofen vorgenommen. Es zeigte sich im allgemeinen nach dem zweiten Glühen keine merkliche Gewichtsveränderung mehr, wenn vor der ersten Wägung zirka eine Stunde lang geglüht worden war.

Die Leitfähigkeits-Messungen wurden nach der Kohlrausch'schen Methode in den von W. Böttger angegebenen Sättigungsgefässen ausgeführt [1]). Die einzelnen Messungen wurden jeweils mit drei verschiedenen Widerständen vorgenommen und das Mittel aus zweien von ihnen in Rechnung gezogen, wenn der Unterschied innerhalb $1\,^0/_{00}$ des Wertes lag; wenn die Abweichungen gleichzeitiger Bestimmungen grösser als $1\,^0/_{00}$ waren, so wurde das Mittel aus allen drei Werten gezogen. Der mittlere Fehler des Mittelwertes dürfte im allgemeinen geringer als $1\,^0/_{00}$ sein. In einigen wichtigeren Fällen ist die Genauigkeit der Messungen besonders angegeben. Die Gefässe bewährten sich auch bei höherer Temperatur; zum Beispiel wurde bei einem Versuche an einer filtrierten Magnesiumammoniumphosphatlösung bei $56{,}32^0$ gemessen $k = 2192 \cdot 10^{-7}$. Die Lösung wurde im Laufe von 7 Stunden auf 18^0 abgekühlt, stand dann zwei Tage bei dieser Temperatur und zeigte nach neuem Erhitzen auf $56{,}32^0$ $k = 2177 \cdot 10^{-7}$. Diff. $= 15 \cdot 10^{-7} = {}^2/_3\,^0/_0$.

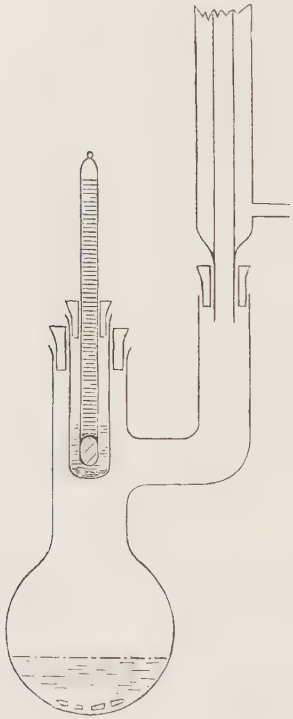
Bei den chemischen Löslichkeitsbestimmungen bei 25^0 wurde die Auflösung in Flaschen von 7—16 *l* Inhalt, die seit langer Zeit zur Aufbewahrung von Lösungen gedient hatten, also oberflächlich genügend ausgelaugt waren, vorgenommen. Über den Hals war ein weiter Glasring gekittet. In den ringförmigen Raum zwischen diesem und dem Flaschenhals wurde Quecksilber gegossen. In dieses tauchte eine Glasglocke, durch die der Rührer luftdicht eingeführt war. Die Anordnung erlaubte, den Bodenkörper dauernd kräftig aufzurühren, ohne dass, auch bei längerer Versuchsdauer, Verluste an Ammoniak oder Verdampfung von Lösungsmittel zu befürchten waren. Die quantitative Filtration der angewandten, grossen Flüssigkeitsmengen bereitete einige Schwierigkeiten. Versuche mit grossen Gooch tiegeln, die mit der Auffangeflasche zusammen in den Thermostaten eingebaut waren, lieferten trübe Filtrate. Auch eine Filtriervorrichtung, die im wesentlichen aus zwei

[1]) Über die Einzelheiten der Versuchsanordnung siehe Zeitschr. f. phys. Chem. **46**, 529.

zirka 12 *cm* grossen, plangeschliffenen Filterplatten bestand, auf die je zwei quantitative Filter gelegt waren, und die, mit Gummiringen gedichtet, zwischen zwei Trichter mit breitem Rande gepresst wurden, bewährte sich nicht gut. Schliesslich wurden Hartfilter von 28 *cm* Durchmesser angewandt, die in einen Warmwassertrichter gelegt wurden. Die Filtrate wiesen auch hier gelegentlich noch eben sichtbare Trübungen auf. Da sich die Temperatur in dem Warmwassertrichter während der langen Filtrationsdauer nicht immer konstant auf 25° hielt, wurden die Temperaturgrenzen bei den einzelnen Versuchen angegeben, innerhalb deren die Filtration vor sich ging. Das Auffüllen der Lösung auf den Trichter ging vermöge einer nach dem Prinzip der Heberwaschflasche eingerichteten Vorrichtung selbsttätig vor sich. Die filtrierten Lösungen wurden in grossen Porzellanschalen eingedampft und schliesslich zur Abscheidung aus dem Glase gelöster Kieselsäure in Platinschalen mit Salzsäure abgeraucht. Wenn in einer Lösung Ammoniak bestimmt werden sollte, so wurde ein besonderer Anteil unter Zusatz von Salzsäure eingedampft. Der nachstehende Versuch zeigt, dass der Fehler, der durch Auflösung von Glas und Porzellan in die Versuche hereinkommen kann, nicht beträchtlich ist. Es wurden 6930 *g* Wasser 2 Tage lang in einer Flasche bei 25° rotiert, die Lösung in Porzellanschalen eingedampft, und der Glührückstand zu 7,7 *mg* bestimmt. Da nun in diesen 7,7 *mg* auch das gelöste Alkali und die Kieselsäure (die vor der Phosphorsäure- und der Magnesiumbestimmung durch Abrauchen mit Salzsäure entfernt wird) enthalten sind, so reduziert sich die Menge der störenden Verunreinigungen noch beträchtlich; und zwar auf den Anteil, den Kalzium und Aluminium in den 7,7 *mg* Rückstand ausmachen. Die Magnesiumbestimmungen dürften infolgedessen um einen geringen Betrag zu hoch ausfallen. Bei der Phosphorsäurebestimmung machen sich geringe Verunreinigungen durch Kalzium und Aluminium im Resultat praktisch nicht geltend. Sie dürften nur bewirken, dass ein geringer Bruchteil der Phosphorsäure als Kalzium-, beziehungsweise Aluminiumphosphat, anstatt als Magnesiumammoniumphosphat ausfällt, wodurch die berechnete Menge Phosphorsäure nur eine unmerkliche Veränderung erfährt. Derartig grosse Flüssigkeitsmengen wurden angewandt, um Magnesium, Phosphorsäure und Ammoniak in derselben Lösung mit möglichster Genauigkeit bestimmen zu können.

Bei weiteren Versuchen wurde die Sättigung der Lösungen bei zirka 90° vorgenommen, indem etwa 10 *g* Salz etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit

dem betreffenden Lösungsmittel in einem 16 *l* fassenden Jenaer Rundkolben rotiert wurden. Nach Abstellen der Heizflamme kühlte sich die Lösung bei dauerndem Rühren während 4—5 Stunden auf etwa 50° ab. In den 25°-Thermostaten gebracht, zeigte die Lösung nach weniger als 1 Stunde 25°. Dass auch der Jenaer Kolben durch Wasser nur sehr wenig angegriffen wurde, kann man daraus ersehen, dass die spezifische Leitfähigkeit bei 25° von Wasser, das darin während 5 Stunden auf 100° erhitzt worden war, nur $17{,}4 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm betrug, während sie vorher etwa $10 \cdot 10^{-7}$ r. O. war.



Die Bestimmung des Umwandlungspunktes wurde in einem Fraktionierkolben, wie ihn beistehende Figur zeigt, vorgenommen. Die Gemische von $MgNH_4PO_4 \cdot 1H_2O$ und $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ wurden mit wenigen Kubikzentimetern Wasser in einem Reagensglas, in dem sich zugleich ein Thermometer befand, in einem Dampfstrom von konstanter Temperatur während längerer Zeit erhitzt. Als Flüssigkeit bewährte sich Azeton, dessen Siedetemperatur sich durch Zusatz von Äther oder Wasser leicht variieren lässt. Die Temperatur hielt sich, wie die Tabellen Seite 40 zeigen, recht gut konstant.

I. Die Darstellung reiner Ursubstanzen.

Um je eine verlässliche Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmungsmethode aufzufinden, wurde versucht reine Ursubstanzen darzustellen.

I. Ag_3PO_4. H. Neubauer empfiehlt[1]) Silberorthophosphat als »geeignetes Material für Untersuchungen, bei denen es auf die Herstellung ganz genau bekannter Phosphorsäuremengen ankommt«, und begründet dies unter anderem damit,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 46.

dass sich das Salz sehr rein herstellen lässt,
dass ein verhältnismäfsig grosser Fehler bei der Bestimmung des Salzes die daraus berechnete Phosphorsäurezahl nur mit einem verhältnismäfsig kleinen Fehler behaftet, da es nur 16,95 % P_2O_5 enthält,
dass es sich leicht in chemisch reine Phosphorsäure von genau bekanntem Gehalte überführen lässt.

Die folgenden Befunde sprechen jedoch gegen dieses Präparat:

1. Verschiedene, zum Teil nach Neubauer's Vorschrift, zum Teil nach abgeänderter Methode hergestellte Präparate zeigten Abweichungen im Silbergehalt vom theoretischen Wert, die für einzelne Salze ziemlich hoch ausfielen. Dementsprechend waren 4 von 5 Präparaten missfarbig und hinterliessen beim Lösen in verdünnter Salpetersäure einen schwarzen Rückstand in grösserer oder kleinerer Menge.

Präp.	Zahl der Ag-Bestimmungen	Ag_2O %	F	Diff. im Ag_2O-Wert %	Diff. im P_2O_5-Wert %
1.	3 . .	82,57	± 0,017	— 0,58	+ 2,8
2.	5 . .	82,83	0,02	— 0,27	+ 1,3
3.	2 . .	83,16	0,01	+ 0,13	— 0,65
4.	2 . .	83,06	0,015	± 0,0	± 0,0
5.	6 . .	82,97	0,013	— 0,1	+ 0,47

Nur Präparat 2 war rein gelb und löste sich klar in verdünnter Salpetersäure.

2. Die Folgerung, dass der hohe Silbergehalt ein günstiges Moment für die genaue Ermittelung des Gehaltes an Phosphorsäure sei, ist nicht zutreffend. Vielmehr macht ein Fehler in der Silberbestimmung einen fünfmal so grossen Anteil im Phosphorsäuregehalt wie im Silbergehalt aus, das heisst, einem Fehler von 1 % des Ag_2O-Wertes entspricht ein Fehler von 5 % des P_2O_5-Wertes.

3. Bei Herstellung der Phosphorsäurelösung durch Fällung der salpetersauren Lösung mit Salzsäure wird eine beträchtliche Menge P_2O_5 vom Silberchlorid zurückgehalten, die sich durch Waschen nicht entfernen lässt (in einem Falle waren es 2,2 ‰); ausserdem ist eine Korrektur für den beim Auflösen zurückbleibenden schwarzen Rückstand anzubringen (in einem Falle bestimmt zu 1,1 ‰).

Über die Darstellung der einzelnen Präparate ist folgendes zu bemerken:

Präparat 1. (Nach Neubauer's Vorschrift hergestellt.) Zu einer Lösung von 30.4 *g* Silbernitrat in 500 *ccm* Wasser wurde die äquivalente Menge von 21 *g* $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, in 500 *ccm* Wasser gelöst, zugetröpfelt und weiter 2-normales Ammoniak zugegeben, bis die Reaktion eben noch schwach sauer war.

Präparat 2. (Doppelte Fällung nach Neubauer.) Zu $1^1/_2$ *l* einer wässrigen Lösung von 0,27 Mol Silbernitrat wurde 1 *l*, enthaltend die äquivalente Menge = 0,09 Mol, Na_2HPO_4-Lösung bei schwacher Gasbeleuchtung und heftigem Umrühren schnell zugetröpfelt; die Fällung wurde durch tropfenweise Zugabe sehr schwachen Ammoniaks vervollständigt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, in 1 *l* 0,4-normaler Salpetersäure gelöst, mehrfach bis zum völligen Verschwinden der dunklen Trübung filtriert, und auf $2^1/_4$ *l* verdünnt; schliesslich wurde stärkeres Ammoniak bis zur eben beständigen Trübung zugegeben und mit 1-prozentigem Ammoniak im Dunkeln gefällt.

Die Abweichung im Silberwert ist nach folgenden Versuchen nicht auf Mitfällung von Silbernitrat zurückzuführen, womit nach Dammer[1]) zu rechnen ist.

1. 1 *g* Präp. 2. 2. 1 *g* Präp. 2 + 0,015 *g* $AgNO_3$

wurden mit Zink und Salzsäure reduziert. Nach Abfiltrieren der Lösung trat mit Nessler's Reagens

nach einiger Zeit schwach gelbe Opaleszenz	sofort orangefarbene Fällung ein.

Präparat 3. Es wurde durch Fällen einer verdünnten, ammoniakalischen Lösung von Silberphosphat (bei der eben nötigen Ammoniakkonzentration) mit Salpetersäure bis zur Beendigung der Ag_3PO_4-Fällung bei noch merklicher alkalischer Reaktion hergestellt.

Präparat 4 wurde wie 3 hergestellt, nur wurde bis zur schwach sauren Reaktion mit Salpetersäure versetzt. Es wurde nur bei 250° getrocknet, während 1—3 schwach geglüht wurden.

Präparat 5. $^1/_{10}$-normale Lösung von Silbernitrat wurde im Dunkeln mit der äquivalenten Menge $^1/_{10}$-molarer $Na_2NH_4PO_4$-Lösung tropfenweise unter Umrühren versetzt. Die Reaktion war nach dem Fällen neutral. Auch hier wurde bei 250° getrocknet.

[1]) Handb. d. anorg. Chem. II. 2, S. 813.

Zur Herstellung einer Phosphorsäurelösung wurden 20 *g* von Präparat 5 unter Zusatz der eben erforderlichen Menge Salpetersäure zu 1 *l* gelöst. Der hierbei abgeschiedene, schwarze Rückstand wurde abfiltriert und zu 1,1 ‰ der angewandten Menge Silberphosphat bestimmt. Das Silber wurde durch tropfenweisen Zusatz von 2-normaler Salzsäure in mäfsiger Wärme unter kräftigem Rühren ausgefällt. Nach dem Zusammenballen des Niederschlages und Abkühlen wurde filtriert, das Silberchlorid zunächst kalt, dann heiss zirka 10-mal dekantiert und ausgewaschen. Das Filtrat wurde bis zur Dickflüssigkeit eingedampft, dann verdünnt: das hierbei ausgeschiedene Silberchlorid wurde abfiltriert und die Lösung auf 500 *ccm* gebracht.

Das gesamte Silberchlorid wurde zur Prüfung auf Phosphorsäure zunächst mit Natriumkarbonatlösung gekocht: das Filtrat gab mit Ammoniummolybdat einen merklichen Phosphatniederschlag. Das AgCl-Ag(OH)-Gemisch wurde deshalb in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure wieder Silberchlorid gefällt. Auch diese Fällung gab beim Kochen mit Natriumkarbonat noch eine merkliche Menge Phosphorsäure ab. Bei einem zweitmaligen Kochen mit Natriumkarbonat zeigte das Filtrat immer noch eine minimale Phosphorsäurereaktion. Die so aus dem Silberchlorid erhaltene Menge P_2O_5 betrug insgesamt 2,2 ‰ der angewandten. Zu dieser Korrektur addiert sich die von 1,1 ‰ für den beim Lösen auftretenden schwarzen Silberrückstand.

50,32 *ccm* der Phosphorsäurelösung entsprechen unter Berücksichtigung der Korrekturen 0,5324 *g* $Mg_2P_2O_7$.

II. **$Na_2HPO_4 . 12 H_2O$.** Nachdem durch die Versuche mit Silberphosphat festgestellt worden war, dass dieses Salz die für eine Ursubstanz erforderlichen Eigenschaften nicht besitzt, wurde versucht $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ theoretischer Zusammensetzung herzustellen. Ein Handelspräparat wurde durch dreimaliges Lösen in kohlensäurefreiem Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt: schliesslich wurde das Salz durch Abkühlen einer bei 30° gesättigten Lösung auf 0° gefällt. Die Mutterlauge wurde durch Alkohol weggewaschen. Nach 2-tägigem Trocknen in kohlensäurearmer Atmosphäre entsprach das Salz, wie folgende Analysen zeigen

Salz angewandt . .	4,6056 *g*	4,5518 *g*
$Na_4P_2O_7$ gewogen .	1,9918 *g*	1,9847 *g*

der Formel $Na_2HPO_4 . 9{,}13\ H_2O$ statt $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$.

III. **$Na_2HPO_4 . 7H_2O$.** Weiterhin wurde versucht, ein genaues Heptahydrat zu erhalten. Nach Dammer[1]) liegt der Umwandlungspunkt des 7-Hydrats in das 12-Hydrat vermutlich bei 32°. Eine Lösung des obigen, gereinigten 12-Hydrats wurde zwischen 38 und 34° mit Alkohol von derselben Temperatur gefällt, die Lösung etwa eine Stunde lang mit dem ausgeschiedenen Salz bei 36° gehalten. Nach dem Trocknen gab das Salz, wie folgende Analysen zeigen, im Mittel 2,6 ‰ zu viel Glührückstand.

$Na_4P_2O_7$	gewogen . .	0,9963 *g*	1,0003 *g*	0,9963 *g*
«	berechnet .	0,9934 «	0,9978 «	0,9939 «
	Differenz .	0,0029 *g*	0,0025 *g*	0,0024 *g*

Bei Bereitung einer Lösung aus diesem Salz wurde angenommen, dass der Fehler in der Zusammensetzung nicht in einem fehlerhaften Verhältnis von Natrium zu Phosphorsäure läge, sondern darin, dass schon beim Trocknen etwas Kristallwasser abgegeben worden sei. Die Konzentration der Lösung war also um 2,6 ‰ höher anzusetzen, als sie sich aus der abgewogenen Menge und dem theoretischen Formelgewicht berechnet.

IV. **$NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$.** Von Jörgensen[2]) ist Phosphorsalz, $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ als Ursubstanz verwendet worden. Zur Gewinnung eines reinen Präparats wurde ein reines Handelspräparat zweimal aus ammoniakhaltigem Wasser kristallisiert. Nach dreitägigem Trocknen zeigten 48 *g* Salz während 9 Stunden eine Abnahme des Gewichts von 1 *mg*. Zur Analyse wurden Ammoniak und Wasser durch Glühen und Ammoniak allein bestimmt. Beim Glühen des Salzes nahm das Gewicht sowohl im Bunsenbrenner als auch im bedeckten elektrischen Ofen nach einiger Zeit wieder zu: zum Beispiel wurden folgende Gewichte für den Tiegel + $NaPO_3$ festgestellt:

26,8177 *g*
26,8186 *g*
26,8191 *g*

Deshalb wurde beim Glühen im elektrischen Ofen kohlensäurefreie Luft übergeleitet: dann fiel die Gewichtszunahme fort, und es wurden recht gut stimmende Resultate erzielt.

[1]) Handb. d. anorg. Chem. Bd. II, 2, S. 178.
[2]) Diese Zeitschrift **45**, 274.

Phosphorsalz angewandt .	2,9635 *g*	3,1085 *g*
$NaPO_3$ gewogen . . .	1,4468 «	1,5165 «
« berechnet . . .	1,4464 «	1,5171 «
Differenz .	+ 0,0004 *g*	— 0,0006 *g*

Obwohl also aus der Bestimmung des Glührückstandes auf richtige Zusammensetzung geschlossen werden musste, ergab sich ein etwas zu grosser Ammoniakgehalt (2,6 $^0/_{00}$ als Mittel aus 7 Bestimmungen, deren mittlerer Fehler + 1,1 $^0/_{00}$ ist). Bei Bereitung der später verwendeten Phosphorsalzlösung wurde dennoch das theoretische Formelgewicht in Rechnung gezogen. Es liegt nämlich nahe, anzunehmen, dass der etwas zu hohe Ammoniakwert durch einen etwas zu niedrigen Wassergehalt kompensiert ist. Auf den prozentualen Gehalt an Phosphorsäure würde eine derartige gegenseitige Vertretung keinen merklichen Einfluss haben, da die Formelgewichte von Ammoniak und Wasser (17,03 respektive 18,02) sich nur um eine Einheit unterscheiden, bei einem Formelgewichte des Salzes von 209,2.

V. **Magnesiumchloridlösung.** Zur Erlangung einer Magnesiumursubstanz wurde zunächst versucht, durch Abrauchen von Magnesiumchloridlösung mit Schwefelsäure und Glühen im Luftbad den Magnesiumgehalt einer Lösung zu bestimmen. Es waren jedoch keine befriedigenden Werte zu erhalten, obwohl mit Rücksicht auf die grosse Hygroskopizität des Magnesiumsulfats mit Schwefelsäureexsikkatoren gearbeitet und stets nach der gleichen Abkühlungszeit gewogen wurde. Je nach der Dauer des Glühens wurde zu viel oder zu wenig Magnesiumsulfat gefunden.

Der Versuch, den Schwefelsäuregehalt einer Magnesiumsulfatlösung durch Fällung mit Baryumchlorid genau zu bestimmen, scheiterte daran, dass wechselnde Mengen von Magnesium eingeschlossen wurden. Dieser Befund steht im Einklang mit Ergebnissen, die Richards beim Versuch, das Atomgewicht des Magnesiums auf diesem Wege zu bestimmen, erhalten hat, wie nachträglich bemerkt wurde [1]).

Eine wässrige Lösung von $MgCl_2 . 6H_2O$ »pro analysi« zeigte bei der Titration stark abweichenden Chlorgehalt.

VI. $MgSO_4 . 7H_2O$. Schliesslich wurde durch Umkristallisieren ein Präparat von Magnesiumsulfat hergestellt, dessen Zusammensetzung

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **13**, 92.

durch Trocknen bei 360° als genau festgestellt wurde. 4 Bestimmungen, deren F = + $^1/_2$ $^0/_{00}$ ist, ergaben im Mittel

16,366 % MgO
statt 16,371 % „
Diff. = 0,005 % = $^1/_3$ $^0/_{00}$ des theoretischen Wertes.

II. Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmungen nach der Methode von Schmitz.

Die hergestellten Phosphorsäureursubstanzen waren nicht völlig einwandfrei befunden worden. Da es sich fürs erste darum handelte, festzustellen, was eine bestimmte Arbeitsmethode mit Bezug auf Erzielung übereinstimmender Resultate leistete, und weniger darum, die absoluten Abweichungen zu bestimmen, wurde von weiteren Versuchen zur Herstellung brauchbarer Ursubstanzen abgesehen.

Es wurden nun eine Reihe von Analysen nach der von Schmitz angegebenen Methode ohne vorherige Molybdatfällung bei langsamem Ammoniakzusatz ausgeführt[1]).

Je 50 *ccm* der betreffenden Phosphatlösung wurden mit Magnesiamischung (bei Versuch 1—6 50 *ccm*, bei Versuch 7—16 70 *ccm*) und 20 *ccm* bei Zimmertemperatur gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Dann wurde so viel Salzsäure zugefügt, als zur Auflösung des Niederschlags eben genügte; es wurde bis zum Sieden erhitzt und unter Rühren vermittelst eines mechanischen Rührwerks mit 2½-prozentigem Ammoniak gefällt. Begann der Niederschlag flockig auszufallen, so wurde er wieder in Salzsäure gelöst, und es wurde nochmals gefällt. Um der Forderung von Schmitz gerecht zu werden, dass »das Ammoniak zu der Lösung kommen soll, so lange die Flüssigkeit noch möglichst heiss ist«, wurde in einigen Fällen die Lösung dauernd in der Nähe des Siedepunktes gehalten. Es soll Ammoniak hinzugefügt werden »bis Phenolphtaleïn schwach gerötet wird oder die Flüssigkeit nach Ammoniak riecht«. Da dies bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen eintritt, wurde bei 1—5 und 7—10 bis zur Rötung, bei den anderen bis zum Auftreten des Ammoniakgeruches mit Ammoniak versetzt. Im Gegensatz zu Schmitz wurde nicht »ohne Umrühren stehen gelassen und nach 10 Minuten filtriert«, sondern es wurde nach dem Fällen häufig aufgerührt und erst nach den an-

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 514.

gegebenen Zeiten abfiltriert, da Versuch 1 und 2 nach $3^1/_2$-stündigem Stehen Abscheidung von Phosphat im Filtrat gezeigt hatten. Zirka $^1/_2$ Stunde vor dem Filtrieren wurde $^1/_5$ des Volumens 10-prozentiges Ammoniak zugesetzt. Die Niederschläge wurden im elektrischen Ofen zweimal je 1 Stunde geglüht: im allgemeinen konnte zwischen der ersten und zweiten Wägung keine Gewichtsveränderung festgestellt werden.

Tabelle 1.

Nr.	$Mg_2P_2O_7$ berechn. g	$Mg_2P_2O_7$ gefund. g	Differenz in g	Differenz in ‰	Zeit zwischen Fällen u. Filtrieren Std.	Fällungsdauer in Minuten
Lösung nach Neubauer aus Ag_3PO_4.						
1	0,5324	0,5330	+ 0,0006	+ 1	$3^3/_4$	25
2	0,5324	0,5326	+ 0,0002	+ $^1/_2$	$3^1/_4$	22
3	0,5324	0,5319	— 0,0005	— 1	7	—
4	0,5324	0,5302	— 0,0022	— 4	7	—
5	0,5324	0,5324	± 0,0000	± 0	—	—
6	0,5324	0,5284	— 0,0040	— 8	—	—
Lösung aus $Na_2HPO_4 . 7H_2O$.						
7	0,7871	0,7819	— 0,0052	— 6,6	$4^1/_4$	25
8	0,7871	0,7848	— 0,0023	— 2,9	$4^3/_4$	30
9	0,7871	0,7892	+ 0,0021	+ 2,7	6	—
10	0,7871	0,7898	+ 0,0027	+ 3,4	17	—
11	0,7871	0,7867	— 0,0004	— $^1/_2$	—	—
12	0,7871	0,7884	+ 0,0013	+ 2,0	—	—
Lösung aus $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$.						
13	0,8027	0,8007	— 0,0020	— $2^1/_2$	$5^1/_2$	—
14	0,8027	0,8026	— 0,0001	± 0	5	—
15	0,8027	0,8020	— 0,0007	— 1	$4^1/_2$	—
16	0,8027	0,7970	— 0,0057	— 7	4	—

Wenn keine Fällungsdauer angegeben ist, wurden zunächst 4 Tropfen pro Minute, gegen Ende hin höchstens 12 Tropfen pro Minute zugegeben, was einer Fällungsdauer von zirka 20—30 Minuten entspricht.

Bei 5, 6, 11, 12, 13 wurde die Lösung während des Fällens auf Siedetemperatur erhalten; bei den anderen wurde der Brenner zu Beginn der Ammoniakzugabe abgestellt.

Die [illegible] Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate wieder. Mit Bezug auf die Abweichungen ist zu sagen, dass die Ursache offenbar in Umständen zu suchen ist, denen nach der bisherigen Vorschrift nicht genügende Beachtung geschenkt wird. Die Bestimmungen Nr. 1, 2, 3, 5, 11, 14, 15 sind gut; 3 und 4, 5 und 6, 7 und 8, 15 und 16 weichen trotz ganz gleicher Bedingungen unter einander ab. 3—6 geben niedrigere Werte als 1 und 2, obwohl bei gleichen Konzentrationen zwischen Fällen und Filtrieren kürzere Zeit lag, und obwohl sich die Filtrate von 1 und 2 nachträglich schwach trübten.

Zwei Magnesiumbestimmungen, mit dem analysierten $MgSO_4 . 7 H_2O$ ausgeführt, zeigten, in der nachstehend beschriebenen Weise gefällt, praktisch richtige Resultate:

$Mg_2P_2O_7$	gefunden	0,7503 *g*	0,7494 *g*
«	berechnet	0,7487 «	0,7487 «
	Differenz	+ 0,0016 *g*	+ 0,0007 *g*
		= 2 ‰	= 1 ‰

Je 50 ccm Magnesiumsulfatlösung wurden mit 35 ccm Ammoniumphosphatlösung (= 1 $(NH_4)_2HPO_4$ + 40 ccm 10-prozentiges Ammoniak pro Liter), 10 ccm NH_4Cl-Lösung (bei Zimmertemperatur gesättigt) und 20 ccm 2-normaler Salzsäure versetzt. Dann wurde bei Siedetemperatur durch schnellen Zusatz von $\frac{1}{3}$ des Volums 10-prozentigem Ammoniak gefällt und nach 5 Stunden filtriert.

Für den weiteren Verlauf der Untersuchung durften die Methoden als ausreichend angesehen werden.

III. Darstellung von $MgNH_4PO_4$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$ und $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$.

Nach Neubauer, dessen Anschauungen auch von späteren Bearbeitern übernommen worden sind, ist für fehlerhafte Analysenresultate das Auftreten von $Mg_3(PO_4)_2$ und $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ verantwortlich zu machen. Bei der Methode von Gibbs wird zunächst $MgHPO_4$ ausgefällt, das nachträglich durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak in $MgNH_4PO_4$ umgewandelt wird. Es wurden deshalb zwecks späterer Untersuchung die vier Präparate rein hergestellt oder herzustellen versucht.

1. $MgNH_4PO_4$. Dem Wassergehalt des bei der Analyse gefällten Bodenkörpers ist von älteren Bearbeitern keine Beachtung geschenkt worden. Auch ich beschränkte mein Augenmerk deshalb zunächst darauf, Salze mit dem richtigen Verhältnis von $Mg : PO_4 : NH_4$ zu erhalten. Im Laufe der Untersuchung erwies sich aber nötig, reines Mono- und Hexahydrat herzustellen, was nach einigen Vorversuchen gelang. Um vor dem Einschliessen von Verunreinigungen sicher zu sein, was sich bei den Leitfähigkeitsmessungen störend bemerkbar gemacht haben würde, und um den analytischen Fällungsbedingungen nahezukommen, wurde aus möglichst verdünnter Lösung und langsam gefällt; während der Fällung wurde stets mit einem mechanischen Rührwerk kräftig gerührt und dann möglichst gründlich unter öfterem Absaugen ausgewaschen.

Zunächst wurde auf folgende Weise versucht, ein der obigen Formel entsprechendes Salz herzustellen. Zu 2700 *ccm* einer Lösung, die in Bezug auf Mg $^1/_{8,98}$-, Phosphat $^1/_{13,5}$-, Ammoniumsalz $^1/_{4,5}$-normal war, wurden bei 78° 150 *ccm* $2^1/_2$-prozentiges Ammoniak unter Umrühren sehr langsam zugetröpfelt; die ersten Anteile so langsam, dass sich der zunächst flockig ausfallende Niederschlag in einen kristallinischen umwandelte. Die Lösung reagierte nach beendigter Fällung in einem Falle schwach alkalisch, in einem anderen neutral gegen Lackmus. Die Niederschläge wurden 10-mal mit Wasser aufgerührt und abgesaugt, dann 2 Tage bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Gewichtsabnahme betrug während der letzten 7 Stunden $^1/_5$ beziehungsweise $^2/_5$ pro Mille. Die Ammoniakbestimmung zeigte, dass die Salze nur zu wenigen Prozenten aus $MgNH_4PO_4$ bestanden. Durch Kombination mit der Ammoniak- und Wasserbestimmung wurde berechnet, dass die Salze etwa aus 4,5 % $MgNH_4PO_4 . 1\,H_2O$ und 95,5 % $MgHPO_4 . 3\,H_2O$ bestanden. Das Verhältnis von Magnesium zu Phosphorsäure entspricht der Formel, wie folgende Daten zeigen:

1. Präparat.	2. Präparat.
2,0010 *g* Salz	2,0031 *g* Salz gaben
1,2542 «	1,2734 « Glührückstand,

der, in Salzsäure gelöst, zur Überführung der Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure längere Zeit gekocht und mit überschüssigem Phosphat nochmals gefällt, ergab

1,2579 *g*	1,2750 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Differenz + 0,0037 *g* = + 3 ‰ + 0,0016 *g* = + 1 ‰.

Die erhaltenen Präparate enthielten also wesentlich zu wenig Ammoniak.

Unter Bedingungen, bei denen Jörgensen richtige Resultate erhalten hat, wurden dann weitere Salze hergestellt, die annähernd das richtige Verhältnis der Bestandteile zeigten, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Es wurde $P_2O_5 = 1{,}000$ gesetzt und die anderen Bestandteile darauf bezogen.

Tabelle 2.

Präparat	P_2O_5	Mg	NH_3	H_2O
1	1,000	2,027	2,031	
2	—	2,031	2,023	
3	—	2,014	1,979	
4	—	—	—	1,136
5	—	2,008	1,959	1,045
6	—	—	—	6,010

Bezüglich der Darstellung der einzelnen Präparate sei noch folgendes gesagt:

1. Bei 78—88° wurden mehrmals 2600 *ccm* ammoniak- und ammoniumchloridhaltiger Phosphatlösung mit 285 *ccm* Magnesiumchloridlösung im Verlaufe von zirka 25 Minuten gefällt, so, dass nach Zusatz der ersten Anteile jeweils gerührt wurde, bis der Niederschlag deutlich körnig geworden war. Die vereinigten Fällungen wurden abgesaugt und mit der anhaftenden Mutterlauge bis zum folgenden Tage in Berührung gelassen. Dann wurde 3-mal mit je 800 *ccm* $2^1/_2$-prozentigem Ammoniak und schliesslich 2-mal mit je 800 *ccm* Wasser aufgerührt und zwischendurch abgesaugt. Die Bedingungen waren so, dass ein Mol $MgNH_4PO_4$ aus 50 *l* Fällungsflüssigkeit erhalten wurde, und dass die Lösung nach beendigter Fällung in Bezug auf NH_3 n/1, NH_4Cl n/10, $MgCl_2$ 0,008 m war. Da das Salz beim Trocknen an der Luft Ammoniak abgab, wurde eine Hälfte (Präparat 1) nach dreitägigem Liegen noch feucht in ein Stopfenglas gebracht, die andere Hälfte (Präparat 2) ebenfalls noch feucht, nach 4 Tagen.

3. Wie 1 und 2 hergestellt, nur in einem mit Natronkalk vorgetrockneten Ammoniak-Luftstrom getrocknet. Nach 10-tägigem Überleiten erschien das Salz nicht mehr feucht, roch aber stark nach Ammoniak; es wurde deshalb fein zerrieben und noch $1^1/_2$ Tag an der Luft liegen gelassen, wobei der Ammoniakgeruch völlig verschwand. Die Fällung geschah hier zwischen 83 und 93°.

1—6. Hier wurde auf Erlangung richtiger Hydrate hingearbeitet. Die Konzentration an Magnesiumchlorid war nach beendigter Fällung 0,004 m. Sie wurden mit warmem, doppelt normalen Ammoniak (bei 4), beziehungsweise zunächst mit einer Lösung von Ammoniumchlorid und Ammoniak und dann erst mit Ammoniak (bei 5 und 6), und schliesslich mit Alkohol und Äther gespült; Präparat 6 wurde zwischen 59,3 und 60,5° gefällt. Zur Magnesium- und Phosphorsäure-Bestimmung wurden je 0,3—0,7 *g*, zur Ammoniakbestimmung wurde so viel von dem Salz angewandt, dass etwa 20—30 *ccm* $^n/_3$-Säure verbraucht wurden.

Analysen, auf Grund deren Tabelle 2 berechnet ist:

Präparat 1. 2 Mg-Bestimmung. mit 1 ‰ Abweichung. untereinander
2 P_2O_5- « « 1 % « «
1 NH_3- «
Präparat 2. 2 Mg- « « 4 ‰ « «
2 P_2O_5- « « 1 % « «
1 NH_3- «
Präparat 3. 2 Mg- « « 3,5 ‰ « «
2 P_2O_5- « « 7 ‰ « «
1 NH_3- «
Präparat 4. 2 H_2O- « « 1,138 beziehungsweise 1,133 H_2O
Präparat 5. 2 Mg- « « 1 ‰ Abweichung. untereinander
2 P_2O_5- « « 5,8 ‰ « «
1 NH_3- «
2 $NH_3 + H_2O$-Bestimm. mit 8 ‰ Abweich. untereinander.

Trotz des fehlerhaften Verhältnisses der Bestandteile wurde mit den erhaltenen Salzen gearbeitet, weil

1. es fraglich war, ob nicht den Bestimmungsmethoden konstante Fehler anhafteten, die das ganzzahlige Verhältnis nicht erreichen liessen. (Das erschien deshalb möglich, weil bei den in Tabelle 1 gegebenen Analysen die verwendeten Ursubstanzen nicht völlig einwandfrei waren; siehe Seite 13, 7, 10 u. 11.)
2. die Grösse der Abweichungen schliessen liess, dass nur geringe Mengen abweichend zusammengesetzter Salze anwesend sein konnten, die das hier untersuchte Verhalten des $MgNH_4PO_4$ nicht wesentlich beeinflussen würden,
3. die Herstellung und Analyse der Salze erheblichen Arbeitsaufwand erforderten.

2. $MgHPO_4 . 6H_2O$. 1 l einer Lösung von $^1/_4$ Mol. $Na_2HPO_4 . 12H_2O$ und 20 *ccm* doppelt normaler Salzsäure wurde bei 40° mit 250 *ccm* einer Lösung von $^1/_4$ Mol. $MgCl_2$ langsam versetzt. Die Temperatur von 40° wurde eingehalten, weil nach Dammer[1]) mindestens 6 Hydrate existieren und das Gewünschte »bei 36° oder darüber« entsteht.

3. $Mg_3(PO_4)_2$. $MgHPO_4$ wurde wochenlang tagsüber unter häufiger Erneuerung der Lösung bei Siedetemperatur mit Wasser gekocht, bis nach 2-stündigem Rotieren mit Lackmus keine saure Reaktion mehr nachzuweisen war. Das gleiche Volum einer Lösung des Salzes in Salzsäure ergab bei der

Mg-bestimmung	P_2O_5-bestimmung
1. 0,5053 2. 0,5055 *g*	1. 0,3369 2. 0,3371 *g* $Mg_2P_2O_7$

das heisst, das Verhältnis von P_2O_5 : Mg ist genau 1 : 3. Der Wassergehalt entspricht nicht dem nach der Angabe von Dammer zu erwartenden Heptahydrat, sondern ist geringer. Das Salz, das beim Abwägen im Platintiegel noch Wasser abgab, entspricht einer Zusammensetzung von $Mg_3(PO_4)_2 . 4{,}66H_2O$. Es wurde trotz des ungradzahligen Wassergehaltes ohne weitere Bedenken zu den späteren Versuchen verwandt, denn auch das bei der Phosphorsäurefällung bei Siedetemperatur nebenbei auftretende Trimagnesiumphosphat dürfte kein Heptahydrat sein. Die Tatsache, dass das hergestellte Salz trotz des langen Erhitzens bei zirka 100° weniger als $7H_2O$ enthält, spricht jedenfalls dafür, dass bei 100° ein Hydrat mit niedrigerem Wassergehalt beständig ist.

4. $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$. Dieses Salz soll nach Neubauer als Beimischung auftreten, wenn in der Kälte zu einer ammonsalzhaltigen, neutralen oder ammoniakalischen Phosphatlösung langsam Magnesiumsalz zugegeben wird, insbesondere so lange dieses nicht im Überschuss zugegen ist. Es wurde deshalb versucht, ein derartiges Salz herzustellen: das Produkt wich jedoch in seiner Zusammensetzung nur wenig von $MgNH_4PO_4$ ab. Spätere Betrachtungen, die seine Entstehung unter den für die Analyse in Betracht zu ziehenden Umständen höchst unwahrscheinlich machen, und die die Wirkungen, die man seinem Auftreten zuschrieb, auf andere Weise erklären, rechtfertigen, dass weitere Versuche zu seiner Darstellung nicht angestellt wurden.

[1]) Handb. d. anorg. Chem., Bd. II, 2, S. 438.

IV. Leitfähigkeitsmessungen und chemische Löslichkeitsbestimmungen an gemischten Hydraten des Magnesiumammoniumphosphats.

Nach den früheren Erörterungen handelte es sich in erster Linie darum, Aufschluss über die Löslichkeit und über den zeitlichen Verlauf der Auflösung in reinem Wasser und in Lösungen von Salzen zu gewinnen, die mit dem Magnesiumammoniumphosphat (beziehungsweise einem der anderen schwer löslichen Salze) ein Ion oder zwei gemeinsam haben.

Der Verlauf der Auflösung lässt sich nach der Methode der Leitfähigkeitsmessung von Kohlrausch, besonders bei Verwendung des von W. Böttger[1]) angegebenen Sättigungsgefässes in sehr bequemer Weise verfolgen. Man gewinnt direkt zwar nur Aufschluss über die Änderung des spezifischen Leitvermögens der Lösung durch Auflösung des festen Bodenkörpers. Die Beziehung, dass die Konzentration des gelösten Stoffes gleich dem Verhältnis von spezifischer Leitfähigkeit zu der Summe der Ionenbeweglichkeiten ist, erlaubt aber, die Konzentration zu berechnen. Während nun für einfachere Stoffe, so lange sie keine Hydrolyse erfahren, die Summe der Beweglichkeiten einfach aus den bekannten Werten der Ionenbeweglichkeiten zu erhalten ist, geht in den Fällen, wo Hydrolyse statthat, die Unsicherheit über den Grad derselben in den Wert ein. Ausserdem sind im vorliegenden Falle die Beweglichkeiten der entstehenden Ionen mit einiger Unsicherheit behaftet. Deshalb sind die Messungen des Leitvermögens noch durch direkte Bestimmungen der Löslichkeit ergänzt worden. Die Versuche, von denen hier zunächst die Rede ist, beziehen sich auf die Präparate 1—3, welche Gemische von Monohydrat (vorwiegend) und Hexahydrat sind.

In den Tabellen 4—13 sind bei den Versuchen mit Wasser als Lösungsmittel die bei 25° gemessenen Leitfähigkeitswerte, bei denen mit Salzlösungen die Differenzen der Leitfähigkeit der Lösung und der Leitfähigkeit des Lösungsmittels in reziproken Ohm gegeben. Für einige typische Fälle sind hier auch die Leitfähigkeits-Zeitkurven[2]) mitgeteilt, die erkennen lassen, wie das spezifische Leitvermögen sich mit der Zeit ändert, wenn der Bodenkörper längere Zeit mit dem Lösungsmittel rotiert wird. In der Tabelle 3 sind in der ersten Rubrik die nach der angegebenen Zeit gemessenen oder die geschätzten Endwerte des spezifischen Leitvermögens nach dem Rotieren mit dem Salz, in

1) Zeitschrift f. physik. Chemie **46**, 531.

2) Siehe die Kurven auf Blatt 1.

der zweiten die spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungsmittel, in der dritten der mittlere Fehler bei Bestimmung der Werte der zweiten, in der vierten die durch Auflösung des Bodenkörpers bedingte Leitfähigkeitszunahme und in der fünften der prozentuale Fehler, der in die Werte der vierten kommt, wenn bei Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit ein Fehler von $1\,{}^0/_{00}$ gemacht wurde. Die fünfte Rubrik gibt also ein Maß für die Genauigkeit, mit der die Werte der vierten bestimmt sind.

Um zu ermitteln, ob der Bodenkörper durch die Lösungsmittel Veränderungen erfuhr, wurde dieselbe Probe im allgemeinen mehrmals mit erneuerter Flüssigkeit geschüttelt und dann der Leitfähigkeitsverlauf für verschiedene Aufgüsse verfolgt.

Tabelle 3.[1])

	1.	2.	3.			4.	5.
$NH_4Cl/50$		3 Best.					
	28772	27858	$16 = {}^2/_3\,{}^0/_{00}$			914	$3\,{}^0/_0$
$NH_4Cl/100$		2 Best.					
	15488	14306	$13 = 1\,{}^0/_{00}$			1182	$0{,}8\,{}^0/_0$
$MgSO_4/40$	34177	2 Best.		Vers. I		991	$4\,{}^0/_0$
	34146	33186	$0 = 0$	« II	Aufg. 1	960	4 «
	34054			« II	« 8	868	4 «
$MgSO_4/100$	16720	3 Best.		« I	« 1	878	2 «
	16633	15842	$8 = {}^1/_2\,{}^0/_{00}$	« II	« 11	791	2 «
NH_3 1,478	12104	3 Best.		« I		145	9 «
norm.	12518	11959	$6 = {}^1/_2\,{}^0/_{00}$	« II	« 1	559	2 «
	12013			« II	« 2	54	22 «
	12071			« II	« 7	112	10 «
Na_2HPO_4	17441	3 Best.		« I	« 1	453	3 «
$^n/_{100}$	17674	16988	$6 = {}^1/_3\,{}^0/_{00}$	« II	« 1	686	2 «
	17363			« II	« 2	375	4 «
NaH_2PO_4	16615	2 Best.		« I	« 1	8764	$2\,{}^0/_{00}$
$^n/_{100}$	16380	7851	$2 = {}^1/_4\,{}^0/_{00}$	« I	« 2	8529	2 «
	16374			« I	« 9	8523	2 «
Na_3PO_4		3 Best.					
$^n/_{100}$	27291	31521	$32 = 1\,{}^0/_{00}$		—	4230	8 «

[1]) Die hier gegebenen Werte für die spezifische Leitfähigkeit sind mit 10^7 multipliziert.

Tabelle 4.

$MgNH_4PO_4$ Präparat 1 in Wasser. $k_{H_2O} = 9{,}6 \cdot 10^{-7}$; $t = 25{,}01^0$.

Versuch 1, Aufguss 1.

Zeit	$k \cdot 10^7$	Zeit	$k \cdot 10^7$
20 Min . .	1276	145 Min.	1309
16 « . . .	1323	4 Std. 20 Min.	1327
39 « . . .	1343	6 « 20 «	1336
49 « . . .	1344	23 « . . .	1365
89 « . . .	1347	29 « . . .	1374
120 « . . .	1340	44 « . . .	1388
		79 « . . .	1420
Aufguss 2.		100 « . . .	1423
20 « . . .	1308	104 « . . .	1440
15 « . . .	1303	119 « . . .	1446
32 « . . .	1302		

Während der ersten 20 Minuten wurde jeweils nicht geschüttelt.

Tabelle 5.

$MgNH_4PO_4$ Präparat 1 in Wasser. $k_{H_2O} = 9{,}5 \cdot 10^{-7}$; $t = 25{,}00^0$.

Versuch 2. Aufguss 13.

80 Min.	67,0	8 Std. 15 Min.	1228
15 «	465,0	30 « 30 «	1350
58 «	692,2	33 « . . .	1354
2 Std. 3 «	931,7	51 « . . .	1358
2 « 40 «	1000	57 « . . .	1360
6 « 33 «	1219		

Die beiden ersten Aufgüsse ergaben bei beiden Versuchen, wie die Kurven, Tafel I, zeigen, das gleiche Bild. Wir haben zunächst ein schnelles Ansteigen, durchschreiten ein Maximum, dann ein Minimum, schliesslich findet ein langsames Zustreben zu einem Endwert statt. Bei Versuch 1, Aufguss 2 beträgt die Zunahme zwischen der 104. und 119. Stunde $^1/_2{}^0/_0$; bei Versuch 2, Aufguss 1 zwischen der 58. und 68. Stunde $^1/_4{}^0/_0$. Der Endwert kann also als zwischen 1400 und $1450 \cdot 10^{-7}$ liegend angesehen werden. Der 13. Aufguss von Versuch 2 zeigt ein wesentlich langsameres Ansteigen; das Minimum fehlt; der Endwert liegt bei zirka $1350 \cdot 10^{-7}$.

In den Tabellen 6—13 sind einzelne Messungen von den Versuchen mit Salzlösungen gegeben. Es wurde mit den Präparaten 1 und 2 gearbeitet. Die erste Reihe gibt die Zeit, die zweite die $k \cdot 10^4$-Werte.

Tabelle 6.

NH_4Cl 50 (Tafel I).

29 Min.	1375
52 «	973
79 «	884
2 Std. 7 Min.	903
5 « 30 «	914

Tabelle 7.

NH_4Cl 100 (Tafel I).

23 Min.	1391
45 «	1253
52 «	1058
82 «	1016
2 Std.	1087
2 « 23 Min.	1087
7 «	1108
16 «	1145
18 « 30 «	1176
20 «	1177
26 « 30 «	1182

Tabelle 8.

$MgSO_4$ 40.

Versuch 1, Aufguss 1.		Versuch 2, Aufguss 8.	
23 Min.	650	23 Min.	434
47 «	799	49 «	613
1 Std. 30 Min.	923	1 Std. 19 Min.	728
2 «	923	3 « 30 «	873
3 « 30 «	993	6 « 30 «	877
11 « 45 «	991	21 « 30 «	868

Tabelle 9.

$MgSO_4$ 100.

Versuch 1, Aufguss 1.		Versuch 2, Aufguss 11.	
13 Min.	568	25 Min.	540
33 «	659	49 «	633
54 «	730	1 Std. 18 Min.	687
1 Std. 15 Min.	777	1 « 51 «	724
1 « 45 «	780	2 « 30 «	752
2 «	794	5 « 45 «	792
4 «	867	25 «	791
5 « 15 «	858		
6 « 15 «	878		

Tabelle 10.

NH_4OH 1,478 normal.

Versuch 1. Bodenk. gespült.		Versuch 2, Aufg. 1; nicht gespült.	
20 Min.	135	23 Min.	564
42 «	121	42 «	570
1 Std. 10 Min.	133	1 Std. 7 Min.	567
1 « 45 «	118	1 « 27 «	562
3 « 15 «	124	3 «	554
5 « 45 «	156	6 «	559
7 « 15 «	145		

Versuch 2, Aufg. 2.		Versuch 2, Aufg. 7.	
27 Min.	59	22 Min.	75
53 «	66	52 «	80
75 «	66	77 «	89
1 Std. 45 Min.	56	4 Std.	88
2 « 30 «	80	19 «	112
5 « 45 «	44		
8 « 20 «	54		

Tabelle 11.

Na_2HPO_4 100.

Versuch 1. Aufg. 1. 1 g Salz, gespült.		Versuch 2. Aufg. 1. 3 g Salz, nicht gespült.		Versuch 2, Aufg. 2. 3 g Salz.	
22 Min.	441	17 Min.	681	25 Min.	422
50 «	452	43 «	685	1 Std. 15 Min.	406
1 Std. 13 Min.	461	2 Std. 15 Min.	686	10 « 15 «	375
2 « 52 «	464				
6 « 15 «	453				

Tabelle 12.

NaH_2PO_4 100.

1. Aufguss.		9. Aufguss.	
27 Min.	8751	20 Min.	3650
54 «	8776	50 «	6089
1 Std. 12 Min.	8769	80 «	7450
1 « 57 «	8764	1 Std. 53 Min.	8279
		7 «	8516
		8 «	8520
		18 «	8523

Tabelle 13.

Na_3PO_4 100.

Zeit.	Abnahme der Leitfähigk. $\sim 10^7$.	Zeit.	Abnahme der Leitfähigk. $\sim 10^7$.
20 Min.	1680	6 Std. 40 Min.	3327
53 «	2502	9 « 30 «	3458
1 Std. 40 Min.	2746	22 « 45 «	4068
2 « 24 «	2878	27 « 15 «	4230
3 « 36 «	2983		

Bei den chemischen Löslichkeitsbestimmungen konnten Salzlösungen höherer Konzentration, als es bei der Leitfähigkeitsmethode möglich ist, angewandt und so grössere Annäherung an die analytischen Bedingungen erreicht werden. Über die Ausführung dieser Versuche ist auf Seite 4—6 näheres gesagt. Die Tabelle 14 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 14.

Chemische Löslichkeitsbestimmungen an gemischten Hydraten.

Nr.	Lösungsmittel	Präparat	Dauer des Versuchs	$k_{25^0} \cdot 10^7$	$Mg\,NH_4\,PO_4$			(OH')
					Gramm pro 1000 *g* Lösung	Millimol pro 1000 *g* Lösung	1 *g* enthalten in *g* Lösung	
1	Wasser	1	—	—	Mg 0,0910 P_2O_5 0,0913 NH_3 0,0875	0,662 0,664 0,637	11000 10960 11420	
2	Wasser	2	69 Std.	1368	Mg 0,08082 P_2O_5 0,09648 NH_3 —	0,5881 0,7020 —	12370 10360 —	
3	Wasser	2	145 „	1925	Mg — P_2O_5 — NH_3 0,1164	— — 0,8470	— — 8590	
4	Wasser	2	172 „	1447	Mg — P_2O_5 — NH_3 0,1257	— — 0,9148	— — 7954	
5	Wasser	2	9 Tage	1530	Mg 0,08673 P_2O_5 0,09919 NH_3 —	0,6311 0,7217 —	11530 10080 —	za. $1{,}6 \cdot 10^{-5}$
6	Wasser	2	14 „	2295	Mg 0,1352 P_2O_5 0,1333 NH_3 0,1301	0,9867 0,9841 0,9469	7394 7503 7684	za. $2{,}5 \cdot 10^{-5}$
7	NH_4Cl 2. norm.	—	20 „	—	Mg 0,3129 P_2O_5 0,3057 NH_3 —	2.277 2.225 —	3196 3271 —	za. $2.5 \cdot 10^{-8}$
8	$MgCl_2$ mol./5	—	27 „	—	P_2O_5 I) 0,01982 „ II) 0,02143	0,1442 0,1560	50450 46640	za. $0{,}6 \cdot 10^{-6}$

Zu den einzelnen Versuchen ist folgendes zu bemerken:

Versuch 1. (Vorversuch in kleinem Maßstabe.) In zwei Jenaer Flaschen wurden je 500 *ccm* Wasser mit je 10 *g* Präparat 1 im 25°-Thermostaten zunächst 4 Stunden rotiert, nach 50-stündigem Stehen quantitativ abfiltriert, dann wurde wieder mit Wasser aufgefüllt, 3 Stunden rotiert und wiederum filtriert. Die Lösung wurde in einer Platin-

schale unter Zusatz von Salzsäure eingedampft. Ein geringer Ammoniakverlust ist nicht ausgeschlossen, da sich das Salz beim Abdampfen in Krusten abschied.

Versuch 2—6. Die Leitfähigkeit der Lösung wurde während der Auflösung von Zeit zu Zeit an entnommenen Proben bestimmt und die Dauer des Versuches nach deren Änderung bemessen. Da die Kurven durchaus unregelmäßige und ungleichartige Form zeigten, wurde abfiltriert, nachdem eine etwa 24 Stunden dauernde, leidliche Konstanz festgestellt war; Versuch 6 zeigte auch nach 14 Tagen noch eine Zunahme. Die vor dem Filtrieren erhaltenen Leitfähigkeitswerte sind unter k_{25^0} angegeben. Bei Versuch 2—5 wurden zirka 7 *l*, bei 6 16 *l* abfiltriert, um alle drei Bestandteile in derselben Lösung bestimmen zu können. Die filtrierten Lösungen zeigten bei 2—5 sehr geringe, bei 6 noch eben bemerkbare Trübung.

Versuch 7. Da nach dem Abdampfen von 6,3 *l* Lösung zirka 670 *g* NH_4Cl abgeraucht werden mussten, ist es wohl möglich, dass sich ein Teil der Phosphorsäure verflüchtigt hat, und dass der Phosphorsäurewert deshalb etwas zu klein ist.

Versuch 8. Die zu den beiden Phosphorsäurebestimmungen verwandten Mengen der eingedampften Lösung enthielten je zirka 30 *g* $MgCl_2$. Trotz hohen Ammoniumchloridgehaltes fielen mit dem Magnesiumphosphat grosse Mengen Magnesiumhydroxyd aus. Da auch die Lösung des so erhaltenen Niederschlags noch keinen reinen, kristallinischen Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat gab, und weil es möglich erschien, dass die hohe Magnesiumkonzentration die vollständige Ausfällung des Phosphats verhindern würde, wurden Niederschläge und Filtrate wieder vereinigt; zur Entfernung des Chlorions wurde mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht. Die Phosphorsäure wurde dann als Ammoniumphosphormolybdat abgeschieden und die klar filtrierte Lösung dieses Niederschlags in Ammoniak mit Magnesiumchlorid gefällt. Die erhebliche Abweichung der beiden Resultate unter einander erscheint nach diesen Manipulationen nicht so unverständlich.

Ergebnisse der Versuche mit gemischten Hydraten in Wasser.

Weder die Leitfähigkeitsmessungen noch die chemischen Löslichkeitsbestimmungen gaben mit reinem Wasser als Lösungsmittel bei verschiedenen Versuchen übereinstimmende Resultate. Die Endleitfähig-

keiten bei den verschiedenen Aufgüssen der beiden Leitfähigkeitsversuche halten sich zwischen 1340 und 1450 . 10^{-7} rez. Ohm. Diejenigen bei den chemischen Bestimmungen in den grossen Flaschen liegen aber zwischen 1370 und 2295 . 10^{-7}. Dementsprechend schwanken auch die auf chemischem Wege erhaltenen Werte für die Löslichkeit zwischen 0,08 und 0,135 *g* pro Liter beziehungsweise 0,588 und 0,987 Millimol $MgNH_4PO_4$ pro Liter.[1]) Leitfähigkeit und gelöste Menge gehen einander bei den Versuchen 1—6 parallel. Mit Ausnahme von Versuch 6 ist die in Lösung gegangene Menge Phosphorsäure grösser als die entsprechende Magnesiummenge.

Dieser Befund, sowie die Tatsache, dass bei den Leitfähigkeitsmessungen nach schnellem Anstieg bis auf zirka 1300 . 10^{-7} eine allmähliche Zunahme der k-Werte eintrat, sprechen für eine langsame Zersetzung des Salzes, die durch den nachfolgenden Versuch bewiesen und durch weitere Berechnungen näher beleuchtet werden soll.

Über die Zersetzung von Magnesiumammoniumphosphat.

10 *g* Präparat 1 wurden 10-mal mit je 500 *ccm* Wasser während je 2—24 Stunden bei 25° im Thermostaten rotiert. Die Analyse des Bodenkörpers gab als Verhältnis von $Mg : PO_4 : NH_4$ die Werte 1,000 : 0,9554 : 0,8650. Es zeigte sich also, dass eine Anreicherung an Magnesium und eine Abnahme des PO_4- und des NH_4-Gehaltes eingetreten war. Dies kann seine Ursache nur darin haben, dass eine teilweise Umsetzung in eine magnesiumreichere schwerlösliche Verbindung stattgefunden hat, deren Löslichkeitsprodukt in einer an Magnesiumammoniumphosphat gesättigten Lösung überschritten ist. Es kommen Magnesiumhydroxyd und Trimagnesiumphosphat in Betracht. Da die hier anzustellenden Betrachtungen die Grundlage für später folgende Erörterungen bilden, sollen sie ausführlich Platz finden.

Bei der Auflösung des Magnesiumammoniumphosphats in Wasser tritt weitgehende Hydrolyse ein. Der Auflösungsvorgang lässt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$[MgNH_4PO_4] \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4'''$$

$$NH_4^{\cdot} + PO_4''' + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot}OH' + HPO_4''$$

Der infolge der Hydrolyse als Base und Säure vorhandene Anteil des

[1]) Die Ursache der erheblichen Verschiedenheit der Ergebnisse wird S. 42 ff. aufgeklärt werden.

gelösten Salzes ergibt sich aus der Hydrolysekonstanten k_h, die zu den Dissoziationskonstanten von Wasser, Säure und Base in der Beziehung steht:

$$k_h = \frac{k_{H_2O}}{k_{Säure}\, k_{Base}}.$$

k_h ist die Massenwirkungskonstante für den Vorgang

$$NH_4^{\cdot} OH' + HPO_4'' \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + PO_4''' + H_2O,$$

sodass gilt:

$$k_h = \frac{(NH_4OH)\,(HPO_4'')}{(NH_4^{\cdot})\,(PO_4''')}.$$

Da nun, wie aus obigen Gleichungen hervorgeht, NH_4OH und HPO_4'' in äquivalenten Mengen entstehen, also auch $NH_4^{\cdot}$ und PO_4''' praktisch in gleicher Menge zurückbleiben, lässt sich ansetzen:

$$\sqrt{k_h} = \frac{(NH_4OH)}{(NH_4^{\cdot})}.$$

Das Verhältnis von $\frac{(NH_4OH)}{(NH_4^{\cdot})}$ gibt uns aber zugleich das von hydrolysiertem Anteil h zu nicht hydrolysiertem (1—h), sodass wir erhalten:

$$\sqrt{k_h} = \frac{h}{1-h}.$$

Nach Noyes[1]) ist k_{H_2O} bei $25^0 = 0{,}82 \cdot 10^{-14}$, $k_{NH_4OH} = 18{,}1 \cdot 10^{-6}$. Nach Washburn[2]) ist $k_{HPO_4''} = 5{,}6 \cdot 10^{-13}$.

Also ist

$$k_h = \frac{k_{H_2O}}{k_{NH_4OH} \cdot k_{HPO_4''}} = 809 \text{ und}$$

$h = 0{,}96_6$; $(1-h) = 0{,}03_4$, das heisst 97 % des in einer Lösung vorhandenen Magnesiumammoniumphosphats sind hydrolysiert und nur 3 % bleiben unverändert.

Für die weitere Rechnung soll angenommen werden, dass eine Lösung vorliegt, die ein Millimol $MgNH_4PO_4$ im Liter enthält. Nach der allgemeinen Gleichung für die Dissoziation des Ammoniaks in Gegenwart von $NH_4^{\cdot}$

$$\frac{[(NH_4^{\cdot}) + \gamma C] \cdot \gamma C}{(1-\gamma)\, C} = k_{NH_4OH}$$

[1]) „The Electrical Conductivity of Aqueous Solutions" S 296 und 98.

[2]) Journ. of the Am. Chem. Soc. **30**, No. 1,

ergibt sich für den Dissoziationsgrad der Wert 0,11, wenn die Konzentration des Ammoniaks $= 0{,}001 \cdot 0{,}96_6$, die Konzentration des $NH_4^+ = 0{,}001 \cdot 0{,}03_4$ gesetzt wird. Die Konzentration an OH' ist demnach $= 0{,}11 \cdot 0{,}00096_8 = 1{,}10 \cdot 10^{-4}$.

Berechnet man nun das Ionenprodukt einer hydrolysierten $^m/_{1000}$ $MgNH_4PO_4$-Lösung in bezug auf $Mg(OH)_2$, das heisst den Wert von $(Mg^{\cdot\cdot}) \cdot (OH')^2$, so ergibt sich $1 \cdot 10^{-3} (1{,}09_7 \cdot 10^{-4})^2 = 12 \cdot 10^{-12}$, während das Löslichkeitsprodukt des $Mg(OH)_2$ nach Kohlrausch und Rose $13{,}5 \cdot 10^{-12}$, nach Dupré jr. und Bialas $12 \cdot 10^{-12}$ ist. Der Wert für das Ionenprodukt ist gleich dem Löslichkeitsprodukt, sodass die Umsetzung des Magnesiumammoniumphosphats in dem angegebenen Sinne erfolgen könnte. Für eine $^m/_{500}$ Magnesiumammoniumphosphatlösung[1]) ist das Ionenprodukt $= 44{,}3 \cdot 10^{-12}$, also grösser als das Löslichkeitsprodukt, womit die Bedingungen für eine Umwandlung gegeben sind.

Viel wahrscheinlicher ist es indessen, dass sich infolge der Hydrolyse Trimagnesiumphosphat ausscheidet. Für die Beurteilung dieser Frage muss man sich zunächst Rechenschaft darüber geben, in welchem Verhältnis die Konzentrationen an H_3PO_4, H_2PO_4', HPO_4'' und PO_4''' in einer beliebigen Phosphatlösung stehen. Washburn gibt l. c. die von G. A. Abbott bestimmten Konstanten für die Dissoziation der drei Wasserstoffatome an:

$$H^+ + PO_4''' \rightleftarrows HPO_4'' \qquad k_1 = 5{,}6 \cdot 10^{-13}$$
$$H^+ + HPO_4'' \rightleftarrows H_2PO_4' \qquad k_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$$
$$H^+ + H_2PO_4' \rightleftarrows H_3PO_4 \qquad k_3 = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Es gelten also die drei Gleichungen:

1. $(H^+) \cdot (PO_4''') = (HPO_4'') \cdot k_1$
2. $(H^+) \cdot (HPO_4'') \quad (H_2PO_4') \cdot k_2$
3. $(H^+) \cdot (H_2PO_4') = (H_3PO_4) \cdot k_3$

die, vereint mit der vierten Bedingung, dass die Konzentrationen an

4. $(PO_4''') + (HPO_4'') + (H_2PO_4') + (H_3PO_4) = c$

sind, wo c die Gesamtkonzentration an potentiellen und aktuellen Ionen der Phosphorsäure ist, gestatten, für jede Lösung mit bekannter (H^+) die Konzentrationen der einzelnen Ionen zu berechnen. Setzt man noch:

$$(H^+) = \frac{k_{H_2O}}{(OH')}$$

in die Gleichung ein, so erhält man für das Verhältnis der (PO_4''')

[1]) Mit Konzentrationen dieser Grössenordnung muss insbesondere beim Arbeiten mit Monohydrat gerechnet werden. Siehe Tabellen 19—21.

zu denen an den anderen Ionen und an H_3PO_4 die folgenden Beziehungen:

$$5.\quad (HPO_4'') = \frac{(PO_4''')}{68 \cdot (OH')},$$

$$6.\quad (H_2PO_4') = \frac{(PO_4''')}{174 \cdot 10^7 \cdot (OH')^2},$$

$$7.\quad (H_3PO_4) = \frac{(PO_4''')}{214 \cdot 10^{19} \cdot (OH')^3}.$$

Nun fanden wir für eine $^m/_{1000}$ $MgNH_4PO_4$-Lösung $(OH') = 1{,}09_7 \cdot 10^{-4}$. – $c = 1 \cdot 10^{-3}$. Setzt man diese Werte in die Gleichungen 5—7 ein und vereinigt 5—7 mit 4, so erhält man

$$8.\quad (PO_4''') = 7{,}40 \cdot 10^{-6}.$$

Einige Anhaltspunkte über das Löslichkeitsprodukt des Trimagnesiumphosphats lassen sich durch Betrachtung eines Leitfähigkeitsversuchs an dem Präparat $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4{,}66\,H_2O$ gewinnen, bei dem die spezifische Leitfähigkeit von $440 \cdot 10^{-7}$ (nach 19 Minuten langem Rotieren) auf $531 \cdot 10^{-7}$ stieg, nachdem noch zwei Tage lang rotiert worden war. Die Molekularkonzentration C_m ist aus der Beziehung $C_m = \frac{k}{\mu_\infty}$, wo k die spezifische Leitfähigkeit und μ_∞ die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten ist, zu berechnen. Es fragt sich, wie gross μ_∞ anzusetzen ist.

$Mg_3(PO_4)_2$ kann beim Lösen nach folgenden Gleichungen hydrolysiert werden.

$$[Mg_3(PO_4)_2] \rightleftarrows 3\,Mg^{\cdot\cdot} + 2\,PO_4'''$$

a) $$2\,PO_4''' + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,OH' + 2\,HPO_4''$$

b) $$2\,PO_4''' + 4\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH' + 2\,H_2PO_4'$$

c) $$2\,PO_4''' + 6\,H_2O \rightleftarrows 6\,OH' + 2\,H_3PO_4.$$

Da nun die Säure H_2PO_4' etwa von der Stärke der Essigsäure ist, und da Azetate starker Basen nur zu wenigen Prozenten hydrolysiert sind, dürfte die Hydrolyse nach Gleichung b nur gering sein; die nach c dürfte überhaupt nicht in Betracht kommen. Berechnet man also die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten einmal unter der Annahme, dass überhaupt keine Hydrolyse eintritt, das andere Mal, dass die Hydrolyse nach Gleichung a vollständig sei, so erhält man zwei Werte für μ_∞, zwischen denen der richtige liegen wird. Setzt man für 25° l_∞ für $Mg^{\cdot\cdot} = 112$, $PO_4''' = 257$, $HPO_4'' = 128$, $OH' = 180$, so erhält man für die Systeme:

$3\,Mg^{\cdot\cdot} + 2\,PO_4'''$ $\qquad$ $3\,Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH' + 2\,HPO_4''$

$3 \cdot 112 + 2 \cdot 257$ $\qquad$ $3 \cdot 112 + 2 \cdot 180 + 2 \cdot 128$

$\mu_\infty = 850$ $\qquad$ $\mu_\infty = 952.$

Berechnet man nun C_m für $k = 440 \cdot 10^{-7}$ beziehungsweise $531 \cdot 10^{-7}$ mit den beiden Werten für μ_∞, so erhält man

für $\mu_\infty = 850$		für $\mu_\infty = 952$
$k = 440 \cdot 10^{-7}$	$C_m = 0{,}52 \cdot 10^{-7}$	$C_m = \mathbf{0{,}46 \cdot 10^{-7}}$
$k = 531 \cdot 10^{-7}$	$C_m = \mathbf{0{,}63 \cdot 10^{-7}}$	$C_m = 0{,}56 \cdot 10^{-7}$

Die Konzentration der an $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 4{,}66\ H_2O$ bei 25° gesättigten wässrigen Lösung dürfte also zwischen 0,46 und 0,63 . 10^{-7} Mol. pro Liter liegen, oder es dürfte im höchsten Falle die Konzentration an potentiellem und aktuellem $Mg^{\cdot\cdot} = 0{,}63 \cdot 3 \cdot 10^{-7} = 1{,}9 \cdot 10^{-7}$, $PO_4''' = 0{,}63 \cdot 2 \cdot 10^{-7} = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ sein. Die Konzentration an aktuellem PO_4''' ist sicherlich wesentlich kleiner. Rechnet man trotzdem das Löslichkeitsprodukt $(Mg^{\cdot\cdot})^3 \cdot (PO_4''')^2$ mit dem Wert $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ aus, so ergibt sich ein extremer Maximalwert von

$$Lp_{Mg_3(PO_4)_2} = (1{,}9 \cdot 10^{-7})^3 \cdot (1{,}3 \cdot 10^{-7})^2 = 1 \cdot 10^{-34}.$$

Mit den für eine $^m/_{1000}$ $MgNH_4PO_4$-Lösung ermittelten Werten von $(PO_4''') = 7{,}4_0 \cdot 10^{-6}$ und $(Mg^{\cdot\cdot}) = 1 \cdot 10^{-3}$ ergibt sich das entsprechende Ionenprodukt zu

$$Ip_{Mg_3(PO_4)_2} = (1 \cdot 10^{-3})^3 \cdot (7{,}4_0 \cdot 10^{-6})^2 = 5{,}5 \cdot 10^{-20}.$$

Das Löslichkeitsprodukt wäre also ganz bedeutend überschritten.

Eine derartige Betrachtung hat bei einem Salze vom Typus des Trimagnesiumphosphats zweifellos nur orientierende Bedeutung. Sie bildet nichts desto weniger eine bemerkenswerte Stütze für die Annahme, dass sich das Magnesiumammoniumphosphat infolge der Abscheidung von Trimagnesiumphosphat zersetzt.

Es kommt hinzu, dass dieser Auffassung der Befund entspricht, dass bei dem Zersetzungsversuch die Änderung im Verhältnis von Mg zu NH_4 nahezu dreimal so gross ist, wie im Verhältnis von Mg zu PO_4. Die Zusammensetzung des Salzes war

vor der Behandlung mit Wasser	1	$Mg : 1\,PO_4 : 1\,NH_4$
nach der Behandlung mit Wasser	1,000	$: 0{,}9554 : 0{,}8750$
		$0{,}0446 : 0{,}125$

$$3\,[MgNH_4PO_4] \rightleftharpoons [Mg_3(PO_4)_2] + 1\,PO_4''' + 3\,NH_4^{\cdot}.$$

Ergebnisse der Versuche mit gemischten Hydraten in Salzlösungen.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsversuche in $NH_4Cl_{/100}$ und $NH_4Cl_{/50}$ und die chemische Löslichkeitsbestimmung in 2 n-NH_4Cl-Lösung scheinen einander zunächst zu widersprechen. Während die Leitfähigkeit des $MgNH_4PO_4$ in $^n/_{100}$- und in $^n/_{50}$-Lösung mit steigender Ammoniumchloridkonzentration sinkt, ist die Löslichkeit in doppelt normaler Lösung auf den drei- bis vierfachen Betrag gegenüber der Löslichkeit in Wasser gestiegen. Man könnte meinen, dass bei der Auflösung infolge Beeinflussung der Hydrolyse andere Ionen mit kleineren Beweglichkeiten entstehen. Dies ist indessen nicht der Fall, wie folgende Rechnung zeigen mag:

In rein wässriger $^m/_{1000}$ $MgNH_4PO_4$-Lösung haben wir, wie auf S. 28/9 gezeigt wurde, mit einer Hydrolyse von 97% und mit einem Zerfall des abgespaltenen Ammoniaks zu 11% zu rechnen. Die Endleitfähigkeit dieser Lösung lässt sich also wie folgt ansetzen:

$$(L_{Mg^{\cdot\cdot}} + L_{PO_4'''} + L_{NH_4^{\cdot}}) \cdot 0{,}03_4 +$$
$$[L_{Mg^{\cdot\cdot}} + L_{HPO_4''} + 0{,}11\ (L_{NH_4^{\cdot}} + L_{OH'})]\ 0{,}96_6$$
$$(112 + 257 + 73)\ 0{,}03_4 + [112 + 128 + 0{,}11\ (72 + 180)]\ 0{,}96_6$$
$$= \mathbf{274}.$$

Für den Fall vollständiger Hydrolyse ist die Lösung bezüglich $Mg^{\cdot\cdot} = {}^m/_{1000}$; $HPO_4'' = {}^m/_{1000}$; $NH_4OH = {}^m/_{1000}$; das letztere ist zu 13% in $NH_4^{\cdot}$ und OH' zerfallen. (wenn die Konzentration an Ammonsalz Null gesetzt ist). Die Endleitfähigkeit ist dann:

$$L_{Mg^{\cdot\cdot}} + L_{HPO_4''} + 0{,}13\ (L_{NH_4^{\cdot}} + L_{OH'})$$
$$112 + 128 + 0{,}13\ (72 + 180) = \mathbf{273}.$$

Eine Vermehrung der Hydrolyse von 97% auf 100% bringt also praktisch keine Veränderung der Leitfähigkeit mit sich. Sie würde ausserdem nicht die Erniedrigung beim Übergang von $^n/_{100}$ zu $^n/_{50}$ erklärlich machen.

Betrachtet man nur den primären Vorgang bei der Auflösung

$$[MgNH_4PO_4] \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + NH_4^{\cdot} + PO_4'''$$

so erscheint die erniedrigende Wirkung des Ammoniumions ohne weiteres verständlich. Der weitere Vorgang

$$NH_4^{\cdot} + PO_4''' + H_2O \rightleftarrows NH_4^{\cdot}OH' + HPO_4''$$

lässt jedoch erwarten, dass $NH_4^{\cdot}$ die Löslichkeit erhöht, da es die Verminderung der Konzentration eines Produktes des primären Vorganges

— PO_4''' — befördert. Wir haben also offenbar zwei entgegengesetzte Wirkungen des NH_4^+. Es soll nun gezeigt werden, dass bei $^n/_{100}$ NH_4Cl der erste, bei grosser (NH_4^+) der zweite Einfluss überwiegen muss, dass geringe Konzentration an NH_4^+ die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats erniedrigen, hohe dagegen dieselbe erhöhen muss; und zwar durch den Vergleich des Löslichkeitsprodukts mit dem Ionenprodukt in $^n/_{100}$ und in konzentrierteren NH_4Cl-Lösungen. Da ein bestimmter Wert für die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in Wasser nicht festgestellt wurde, soll zunächst (wie auf S. 28) mit $^m/_{1000}$-Lösung gerechnet werden. Unter diesen Umständen ist $(Mg^{\cdot\cdot}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $(NH_4^+) = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}03_4$, da nur $3{,}4\,\%$ des gelösten Salzes nicht hydrolysiert sind. (PO_4''') wurde auf S. 30 zu $7{,}4 \cdot 10^{-6}$ berechnet. Also findet man für das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumammoniumphosphats

$$Lp = (Mg^{\cdot\cdot})\,(NH_4^+)\,(PO_4''') = 25 \cdot 10^{-14}.$$

Zur Berechnung der entsprechenden Ionenprodukte muss zunächst für die NH_4Cl-Lösungen die (OH') und daraus die (PO_4''') ermittelt werden. NH_4Cl erhöht den Grad der Hydrolyse und verstärkt damit die Konzentration an NH_4OH. Wenn trotzdem im folgenden mit dem Hydrolysegrade von $96{,}6\,\%$, wie er in rein wässriger Lösung vorliegt, gerechnet wird, so hat das die Wirkung, dass die Konzentration an Hydroxylion und die ihr in erster Annäherung proportionale (PO_4''') etwas zu niedrig ausfallen. Für eine Lösung, die in bezug auf NH_4OH $1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}96_6$ und auf NH_4Cl $^1/_{100}$-normal ist, ergibt sich der Dissoziationsgrad des Ammoniaks zu $18 \cdot 10^{-4}$, also $(OH') = 1{,}7_4 \cdot 10^{-6}$. In der auf S. 29/30 befolgten Weise findet man für $(PO_4''') = 1{,}16 \cdot 10^{-7}$ und daher für das in Rede stehende Ionenprodukt $126 \cdot 10^{-14}$.

In einer doppelt normalen NH_4Cl-Lösung ist, bei einer Dissoziation des NH_4Cl zu $71\,\%$, der Dissoziationsgrad des $NH_4OH = 13 \cdot 10^{-6}$, demnach $(OH') = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}96_6 \cdot 13 \cdot 10^{-6} = 12{,}6 \cdot 10^{-9}$ und $(PO_4''') = 2{,}0_8 \cdot 10^{-10}$. Also ist das Ionenprodukt

$$(Mg^{\cdot\cdot})\,(NH_4^+)\,(PO_4''') = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}4 \cdot 2{,}0_8 \cdot 10^{-10} = 29 \cdot 10^{-14}$$

und damit nahe gleich dem oben angenommenen Löslichkeitsprodukt. Für eine Lösung endlich, die bezüglich Ammoniumion doppelt normal ist, berechnet sich (PO_4''') zu $1.08 \cdot 10^{-10}$, das Ionenprodukt also zu

$$(Mg^{\cdot\cdot})\,(NH_4^+)\,(PO_4''') = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 1{,}08 \cdot 10^{-10} = 22 \cdot 10^{-14}.$$

Es ist kleiner als das Löslichkeitsprodukt. Der Vergleich der Werte für

$$(NH_4^{\cdot}) = {}^{1}/_{100} \qquad -1.4 \qquad = 2$$
$$126 \cdot 10^{-14} \quad 29 \cdot 10^{-14} \quad 22 \cdot 10^{-14}$$

zeigt deutlich das Abfallen des Ionenprodukts mit steigender (NH_4Cl) und die die Löslichkeit erhöhende Wirkung grösserer Ammonsalzkonzentrationen.

Wenn nach Vorstehendem die Löslichkeit erst bei höherer Konzentration als $(NH_4Cl) = 2$ grösser als in reinem Wasser sein dürfte (während sie experimentell grösser gefunden wurde), so ist in Betracht zu ziehen, dass einerseits die Beziehung auf $MgNH_4PO_4/1000$ wegen der schwankenden Werte, die für die Löslichkeit in reinem Wasser bestimmt wurden, etwas willkürlich ist, und dass andererseits die Berechnungen nur orientierenden Charakter haben.

$Mg^{\cdot\cdot}$ setzt sowohl nach den Leitfähigkeitsmessungen in ${}^{m}/_{100}$ und ${}^{m}/_{10}MgSO_4$-Lösungen, als auch nach der chemischen Löslichkeitsbestimmung in ${}^{m}/_{5}$ $MgCl_2$-Lösung die Löslichkeit herab, wie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist. Weiterhin zeigt sich, dass die Löslichkeit des Bodenkörpers abnimmt, wenn öfters mit frischer Lösung geschüttelt wird.

Die Leitfähigkeitsversuche mit Ammoniak konnten mit wesentlich stärkerer Lösung ausgeführt werden, als die mit den Salzlösungen, da die Leitfähigkeit desselben sehr gering ist. Der erste Versuch, bei dem wie üblich vorgespült wurde, zeigt eine sehr geringe Leitfähigkeit von $125—150 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm. Bei dem zweiten Versuch wurde zunächst nicht vorgespült; die Leitfähigkeit ist fast viermal so gross; schon der zweite Aufguss zeigte aber wieder den niedrigeren Wert von zirka $50 \cdot 10^{-7}$. Beim 7. Aufguss betrug die Leitfähigkeit etwa $100 \cdot 10^{-7}$. Das Salz wird also offenbar durch Ammoniak zersetzt und zwar dürfte Trimagnesiumphosphat, nicht Magnesiumhydroxyd, bei der Umsetzung entstehen. Wäre nämlich letzteres der Fall, so müsste die Leitfähigkeit auch nach völliger oberflächlicher Umwandlung des Bodenkörpers grösser sein als gefunden wurde. Das vom Magnesiumhydroxyd in eine 1.478 n NH_4OH-Lösung geschickte $Mg^{\cdot\cdot}$ allein bedingt schon eine grössere Leitfähigkeit als gefunden wurde, wie nachstehend gezeigt wird.

Das Ammoniumhydroxyd ist zu $3{,}5\,{}^{0}/_{00}$ dissoziiert, also ist $(OH^{\cdot}) = 1.478 \cdot 0{,}0035 = 0{,}00517$. Setzt man für das Löslichkeits-

produkt des Magnesiumhydroxyds bei 18° den kleineren der Seite 29 gegebenen Werte, $12 \cdot 10^{-12}$, in die Gleichung:

$$\frac{Lp}{(OH')^2} = (Mg^{\cdot\cdot})$$

ein, so erhält man für $(Mg^{\cdot\cdot})$ den Wert $4{,}49 \cdot 10^{-7}$. Nach der Beziehung $C = \frac{k}{\mu_\infty}$ ergibt sich, wenn man für μ_∞ die Beweglichkeit des Magnesiumions einsetzt, für das allein durch das Magnesiumion bedingte spezifische Leitvermögen in einer an $Mg(OH)_2$ gesättigten 1,478 normalen Ammoniaklösung $4{,}49 \cdot 10^{-7} \cdot 98 = 440 \cdot 10^{-7}$. Dieser k-Wert gilt für 18° und ist höher als die beobachtete Leitfähigkeitszunahme.

Na_2HPO_4-Lösung $^m/_{100}$ setzt die Löslichkeit ebenfalls herab. Dies ist verständlich, da sie sowohl HPO_4'' als auch PO_4''' enthält. Auch in dieser Lösung scheint der Bodenkörper verändert zu werden, da der zweite Aufguss von Versuch 2 eine wesentlich geringere Leitfähigkeit zeigt als der erste.

Die mit $NaH_2PO_4/100$-Lösung erhaltenen Werte sind sehr bemerkenswert. Die spezifische Leitfähigkeit ist recht beträchtlich; beim 1. Aufguss 8764, beim 2. und 9. rund $8500 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm. Da die Säure H_2PO_4' etwa von der Stärke der Essigsäure ist, wird sie, wenn NH_4OH verfügbar ist, fast vollständig nach der Gleichung

$$H_2PO_4' + NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + HPO_4'' + H_2O$$

in Reaktion treten. Bis zur Bildung wesentlicher Mengen PO_4''' wird es nicht kommen, da ja Seite 33 gefunden wurde, dass $NH_4^{\cdot}$ und PO_4''' nicht nebeneinander bestehen können, solange (OH') sehr klein ist. Ausserdem unterstützt das nach vorstehender Gleichung entstandene $NH_4^{\cdot}$ noch die Hydrolyse. Nun kann der Bodenkörper $MgNH_4PO_4$ genügende Mengen Ammoniak abgeben, dass sich das NaH_2PO_4 praktisch vollständig in $NaNH_4HPO_4$ umwandelt. Da sich die molekularen Leitfähigkeiten von $^m/_{128}$ NaH_2PO_4 und $^m/_{128}$ $NaNH_4HPO_4$ etwa wie 80 : 110 verhalten[1]), wird die Umsetzung

$$[MgNH_4PO_4] + NaH_2PO_4 \rightleftarrows |MgHPO_4| + NaNH_4HPO_4$$

höchstens eine Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit von etwa 8000 auf etwa $11000 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm. bedingen. Die spezifische Leitfähigkeit der Lösung stieg aber beim 2. und 9. Aufguss von dem ursprünglichen

[1]) Berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen, s. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Seite 164 (1898).

Wert $7851 \cdot 10^{-7}$ auf etwa $16400 \cdot 10^{-7}$. Die Differenz von $(16400 - 11000) \cdot 10^{-7} =$ zirka $5400 \cdot 10^{-7}$ muss also im wesentlichen durch Auflösung von $Mg\,NH_4\,PO_4$ oder seines Zersetzungsproduktes $Mg\,HPO_4$ bedingt sein. Die letztere Annahme entspricht ganz den Befunden bei den Leitfähigkeitsmessungen in Wasser. Dieses Salz zeigte nämlich bei 2 Versuchen bei 25° die Leitfähigkeiten 4147 beziehungsweise $4106 \cdot 10^{-7}$; bei einem Versuch, bei dem zunächst bei 43° eine halbe Stunde lang mit dem Bodenkörper geschüttelt und dann auf 25° abgekühlt worden war, war die Endleitfähigkeit $4227 \cdot 10^{-7}$. Berechnet man aus dem Werte $4200 \cdot 10^{-7}$ mit der Formel

$$C_{Mg\,HPO_4} = \frac{k}{\mu_\infty},$$

indem man für μ_∞ 240 einsetzt, die Konzentration an $Mg\,HPO_4$ in der wässrigen Lösung, so ergibt sich 1,7 Millimol pro Liter, also eine rund 2- bis 3-mal so grosse Konzentration, wie die einer gesättigten $Mg\,NH_4\,PO_4$-Lösung, die zu 0,6 — 1 Millimol pro Liter gefunden wurde. Da nach Vorstehendem die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats in $^m/_{100}$ $Na\,H_2\,PO_4$-Lösung von derselben Grössenordnung wie die des Magnesiumhydrophosphats in wässriger Lösung ist, so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, dass in einer Lösung, deren Konzentration an potentiellem und aktuellem Wasserstoffion $^1/_{100}$ ist, deren Konzentration an aktuellem Wasserstoffion aber nur zirka $3{,}3 \cdot 10^{-5}$ ist, (wie sich aus der Gleichung

$$\frac{(H^\cdot)\,(HPO_4'')}{(H_2\,PO_4')} = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$$

ergibt), und die zudem nach der Reaktion die Ionen $NH_4^\cdot$ und HPO_4'' in merklicher Konzentration enthält, die Löslichkeit 2- bis 3-mal so gross ist wie in wässriger Lösung. Die Betrachtungen lassen zugleich erkennen, dass bei den Fällungsmethoden, bei denen, absichtlich oder unabsichtlich, $Mg\,HPO_4$ an Stelle von $Mg\,NH_4\,PO_4$ gefällt wird, zunächst recht erhebliche Mengen Phosphorsäure gelöst bleiben können.

$Na_3\,PO_4$-Lösung $^m/_{100}$ zeigt nicht eine Zunahme, sondern eine beträchtliche Abnahme der Leitfähigkeit, die auch nach 27 Stunden noch nicht zum Stillstand gekommen ist. Da das Lösungsmittel infolge Hydrolyse OH' enthält, dürfte die nachstehende Reaktionsgleichung eine mögliche Erklärung für die beobachtete Erscheinung geben: $[Mg\,NH_4\,PO_4] + 2\,OH' + H_2O \rightleftarrows [Mg(OH_2)] + NH_4^\cdot\,OH' + HPO_4''$.

Es werden hiernach zwei schnellwandernde OH' durch ein langsamer wanderndes HPO_4'' ersetzt.

Die Versuche mit NH_3-, Na_2HPO_4- und Na_3PO_4-Lösung lehren, dass recht geringe Konzentrationen an aktuellem OH' genügen, um eine merkliche Zersetzung des Magnesiumammoniumphosphats einzuleiten.

Durch die vorstehenden Erörterungen haben die Löslichkeitsbeeinflussungen durch verschiedene Salze ihre Erklärung gefunden. Es ist hier noch auf die Frage einzugehen, weshalb die Präparate 1 und 2 bei den chemischen Löslichkeitsbestimmungen in Wasser bei 25° so stark schwankende Werte geliefert haben, und weshalb die Leitfähigkeitskurven in fast allen Fällen so eigenartigen Verlauf nehmen (Maxima und Minima, welche besonders bei den Versuchen mit Wasser und NH_4Cl hervortreten).

Wie schon an früherer Stelle erwähnt wurde (Seite 15), war bei Herstellung der Präparate 1 und 2 vor allem darauf hingearbeitet worden, Salze zu erhalten, die Magnesium, Phosphorsäure und Ammoniak im richtigen Verhältnis enthalten. Da beim Trocknen an der Luft Ammoniak abgegeben wurde, wurden die Salze nicht völlig lufttrocken verwandt und auf den Kristallwassergehalt weniger Wert gelegt. Dies schien umso weniger bedenklich, als die Salze ja unter denselben Bedingungen hergestellt worden waren, wie bei den quantitativen Bestimmungen, wobei, wenigstens nach einigen Methoden, zweifellos auch gemischte Hydrate entstehen.

Nachdem im Laufe der Untersuchung bemerkt worden war, dass sich der Wassergehalt veränderte, lag es nahe, diesen Umstand für die Erklärung der Schwankungen in der Löslichkeit heranzuziehen. Bei einem Versuch entsprach zum Beispiel der Bodenkörper nach Ausführung der Bestimmungen der Formel $MgNH_4PO_4 . 5{,}8\,H_2O$, während vorher weniger als $4{,}6\,H_2O$ im Salze enthalten gewesen waren. Dies wurde durch Glühen des mit Alkohol und Äther getrockneten Salzes festgestellt.

Dass die Alkohol-Ätherbehandlung den Wassergehalt des Phosphats nicht ändert, wurde bewiesen, indem von 2 Proben die eine mit Alkohol und Äther behandelt (4-mal mit je 6 *ccm* Alkohol, 4-mal mit je 6 *ccm* Äther übergossen) und dann an der Luft getrocknet, die andere einfach an der Luft ausgebreitet wurde. 2,4 *g* Präparat 3

zeigten nach $3\,^1/_2$-tägigem Stehen an der Luft

ohne Alkohol + Äther-Behandlung eine Zunahme von 1,5 *mg*
mit « + « « « « 2,5 «

gegenüber dem ursprünglichen Gewicht.

Um zu einheitlichen Resultaten zu kommen, musste also mit definierten Hydraten gearbeitet werden. Für die Feststellung der Existenzbedingungen kam es vor allem darauf an, den Umwandlungspunkt zu ermitteln. Obwohl die beiden Hydrate schon bei den Vorversuchen in fast genauer Zusammensetzung auskamen, wurden die Versuche fortgesetzt, da noch ein allgemeineres Interesse vorlag, wie später (Seite 40 und 54) gezeigt werden wird.

V. Bestimmung des Umwandlungspunktes von $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ und $MgNH_4PO_4 . 1H_2O$.

In der Literatur finden sich eine Mono- und ein Hexahydrat beschrieben. Es wird nur angegeben, dass das erstere beim Erhitzen auf 100° aus letzterem entsteht. Näheres über die Umwandlungsverhältnisse ist nicht bekannt. Die Lage des Umwandlungspunktes wurde zunächst durch Fällung bei verschiedenen Temperaturen festzustellen versucht. Unter Konzentrationsbedingungen, unter denen Jörgensen richtige Resultate bei der Phosphorsäurebestimmung erhalten hat (nach der Fällung war $(Mg^{\cdot\cdot}) = 0{,}004$; $(NH_4^{\cdot}) = 0{,}4$; $(NH_3) = 1{,}0$) wurde

bei 17,3° zw. 39,6—40,4°, zw. 59,3—60,4°, zw. 78,9—80,1°, zw. 90—94°

gefällt und dabei ein

flockiges, kristallinisches grosskristallinisches

Präparat erhalten. Die Salze wurden sogleich nach der Fällung gewaschen und mit Alkohol und mit Äther getrocknet. Nachdem Lufttrockenheit konstatiert war (bei 10-stündigem Liegen traten Gewichtsänderungen von nur 0,1—0,25 ‰ auf), ergaben die Präparate folgende Wassergehalte:

6,128 6,042 6,010 5,505 1,045.

Die Versuche liessen keinen Schluss über die Lage des Umwandlungspunktes zu.

Versuche, dadurch zum Ziele zu gelangen, dass beobachtet wurde, bei welcher Temperatur innig verriebene Gemische von Mono- und Hexahydrat feucht werden, führten zu scheinbaren Umwandlungstemperaturen von 60—62°, 58,8°, 61,3°; in einem Falle trat auch bei 65° noch kein Feuchtwerden ein.

Ebenso wenig führten Versuchen im Dilatometer zu brauchbaren Ergebnissen. Einmal konnte nicht vermieden werden, dass sich langsam Gasbläschen an dem Salze entwickelten, weder dadurch, dass dasselbe mit Wasser in ein Gefäss gebracht wurde, welches bei 50° längere Zeit evakuiert wurde, wobei sich reichlich Wasserdampfblasen an dem Salz entwickelten, noch dadurch dass ein besonderes Präparat so hergestellt wurde, dass es stets mit Flüssigkeit bedeckt blieb. Andererseits ist die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr gering und es treten hartnäckig Überschreitungen ein. Obwohl jeweils mehrere Stunden bei einer bestimmten Temperatur verharrt wurde, ergaben sich für die Umwandlungstemperatur stark schwankende Werte; nämlich 78—83°, 67°, 65°, 61,5°. Es musste deshalb dazu übergegangen werden, den Umwandlungspunkt dadurch zu bestimmen, dass Gemische von Mono- und Hexahydrat bekannter Zusammensetzung längere Zeit bei verschiedenen, konstant gehaltenen Temperaturen mit wenigen Kubikzentimetern Wasser erhitzt wurden. Die Kontrolle des Wassergehaltes musste dann zeigen, ob man sich im Beständigkeitsgebiete des Mono- oder Hexahydrats befand. Im ersteren Falle musste das Hexahydrat Wasser abgeben, im zweiten Falle musste Hexahydrat auf Kosten des Monohydrats entstehen; bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes musste also der Wassergehalt des Gemisches abnehmen, unterhalb desselben musste er zunehmen. Die Versuchsanordnung und die Arbeitsweise sind auf Seite 6 beschrieben. Die Tabellen 15 und 16 zeigen, dass der Umwandlungspunkt unter Wasser zwischen 48 und 49°, unter einer Lösung, die bezüglich $(Mg^{\cdot\cdot}) = 0{,}004$. $(NH_4^{\cdot}) = 0{,}2$; $(NH_3) = {}^1/_1$ war, zwischen 56 und 57° liegt. Die Lage des Umwandlungspunktes findet durch die später zu erörternden Versuche über die Abhängigkeit der Löslichkeit der beiden Hydrate von der Temperatur eine sehr gute Bestätigung. (Siehe Kurven, Tafel 4 und 6; Tabellen 19—21.)

Tabelle 15.

Umwandlungspunkt unter Wasser.

Versuch	Dauer Stunden	Temperatur in °C.	Glührückstand berechnet g	Glührückstand gefunden g	Änderung in g	Änderung in %
1	2	60,4—61,0	0,4831	0,5892	+ 0,1061	+ 22
2	2	57,6—58.0	0,5194	0,6431	+ 0,1237	+ 24
3	2	54,2—54.4	0,6287	0,6312	+ 0,0025	+ 2/5
4	2	51,1—51,8	0,6209	0,6220	+ 0,0011	+ 1/5
6	5	48,7—49,5	0,9820	0,9902	+ 0,0082	+ 4/5
5	1 3/4	47,6—47,9	0,6572	0,6471	— 0,0101	— 1 1/2
7	5	46,5—47,2	1,1856	1,1616	— 0,0240	— 2,4

Tabelle 16.

Umwandlungspunkt unter Mutterlauge.

Versuch	Dauer Stunden	Temperatur in °C.	Glührückstand berechnet g	Glührückstand gefunden g	Änderung in g	Änderung in %
9	10	57,2—58,1	1,2342	1,2616	+ 0,0274	+ 2
13	9 1/4	56,0—57,0	1,5826	1,6417	+ 0,0591	+ 3 2/3
14	7	55,5—56,6	1,5110	1,4928	— 0,0182	— 1,2
12	—	54,5—55,8	1,3033	1,2900	— 0,0133	— 1
8	2 1/4	51,7—52,3	1,1477	1,1363	— 0,0111	— 1
11	10	50,7—52,0	1,5884	1,5804	— 0,0080	— 1/2
10	8 1/2	48,5—49,8	1,6133	1,6001	— 0,0132	— 4/5

VI. Leitfähigkeitsmessungen und chemische Löslichkeitsbestimmungen an einheitlichen Hydraten.

Nachdem festgestellt war, dass oberhalb 47 bis 48° das Monohydrat, unterhalb 47— 48° das Hexahydrat beständig ist, liess sich voraussagen, dass unterhalb des Umwandlungspunktes das Monohydrat, oberhalb desselben das Hexahydrat das löslichere von beiden ist. Da es nun vom analytischen Standpunkt wichtig ist, die Beträge und das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Salze zu kennen, und da ausserdem Aufklärung über die Ursache der Schwankungen bei den Löslichkeits- und Leitfähigkeitsmessungen an den gemischten Hydraten auf diesem Wege zu erwarten

war, wurden nun Bestimmungen mit den einheitlichen Hydraten ausgeführt.

Während bei den früheren Versuchen die Erreichung der Sättigung nur durch längere Einwirkung bei 25° angestrebt worden war, wurde hier auch versucht zu dem Lösungsgleichgewicht zu kommen, indem Bodenkörper und Lösungsmittel zirka $^1/_2$ Stunde lang bei 90 beziehungsweise 60° mit einander geschüttelt und dann auf 25° abgekühlt wurden. Es wurde zunächst mit einem 1,136-Hydrat, später mit einem 1,045-Hydrat an Stelle eines reinen Monohydrats gearbeitet. Das Hexahydrat hatte mit 6,010 H_2O praktisch die theoretische Zusammensetzung.

Die Leitfähigkeitskurve des 1,136-Hydrates in Wasser bei 25° [1]) steigt zuerst schnell zu dem mit den gemischten Hydraten erhaltenen Endwert von 1300 bis 1450 an, erreicht aber dann innerhalb von 24 Stunden ein Maximum von $1795 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm, um schliesslich innerhalb weiterer 3 Tage zu dem konstanten Endwert $1500 \cdot 10^{-7}$ abzusinken, der nur wenig höher liegt als bei den früheren Versuchen.

Der Versuch, von 90° ausgehend zu demselben Endwerte zu gelangen, lieferte die in der 2. Kurve, Tafel II gegebenen Werte. Nachdem das Gefäss 73 Minuten lang ruhig in 25° Thermostaten gestanden hatte, war die spezifische Leitfähigkeit $7873 \cdot 10^{-7}$. Nach weiteren 67 Minuten, während deren geschüttelt wurde, ist k immer noch $6059 \cdot 10^{-7}$; nach weiterem 4-stündigem Schütteln noch $3149 \cdot 10^{-7}$. Erst 16 Stunden nach Beginn des Versuches wird mit 2851 ein Minimum erreicht, dem innerhalb weiterer 10 Tage ein Anstieg auf $3240 \cdot 10^{-7}$ folgt. Ein Kontrollversuch (Kurve 3) zeigt ganz analogen Verlauf. Bei der Vorbehandlung hat offenbar eine Zersetzung stattgefunden, die bei 25° nicht rückwärts-, sondern langsam weitergeht.

Ein weiterer Versuch mit dem 1,136-Hydrat, von 60° ausgehend, führte zu Werten, die unterhalb des Maximalwertes liegen, der bei 25° von tieferer Temperatur aus erreicht wurde. Im übrigen zeigt er ein ganz eigenartiges Kurvenbild, auf das noch näher eingegangen werden wird. (Tafel III, Kurve 1.)

Die mit dem Hexahydrat nach Erwärmen auf 60° erhaltene Kurve führt nach Durchlaufen eines Minimums von $1315 \cdot 10^{-7}$ zu dem Wert $1356 \cdot 10^{-7}$, wo sie die mit demselben Salz bei 25° erhaltene Kurve

[1]) Siehe Tafel II u. III.

trifft. Das Hexahydrat verhält sich also den gemischten Hydraten ähnlich: seine Kurve verläuft um wenig tiefer. (Tafel III.)

Über den Verlauf der Leitfähigkeitskurven.

Die bisherigen Versuche lassen folgendes erkennen: Die zu gleichen Zeiten gemessenen Sättigungswerte für gemischte Hydrate, Monohydrat und Hexahydrat liegen so, dass die Kurve für erstere stets zwischen denen der beiden anderen verläuft. Nach längerer Zeit nähert sie sich der Hexahydratkurve.

	6 Stunden	24 Stunden nach Beginn des Versuchs
Monohydrat . . .	$k = 1410 \cdot 10^{-7}$	$1790 \cdot 10^{-7}$
Gemischtes Hydrat .	1360	1385
Hexahydrat . . .	1300	1350

Das gemischte Hydrat bestand vorwiegend aus Monohydrat.

Das Verhalten eines Hydratgemisches bei der Auflösung wird offenbar durch zwei Geschwindigkeiten bestimmt: und zwar durch die, mit der sich das unbeständige auflöst und durch die, mit der sich das beständige niederschlägt. Ist erstere klein gegenüber der anderen, so wird die Sättigungskonzentration des Hydratgemisches gleich der des stabilen Hydrates sein. Ist sie aber grösser, so können sich Sättigungswerte ausbilden, die je nach dem Mengenverhältnis der beiden Hydrate im Gemisch und je nach der Ausbildung der Oberflächen verschieden sind. Sie werden kleiner sein als die des unbeständigen, grösser als die des beständigen. Wenn nämlich der Sättigungszustand erreicht ist (das heisst, wenn innerhalb längerer Zeit keine merkliche Änderung der Konzentration mehr eintritt), dann ist die in der Zeiteinheit in Lösung gehende Menge des unbeständigen Hydrats ebenso gross wie die an dem beständigen niedergeschlagene. Die Ausscheidung kann natürlich erst stattfinden, wenn die Lösung an beständigem Hydrat übersättigt ist, und der Sättigungswert des instabilen kann nicht erreicht werden, wenn gleichzeitig mit der Auflösung Ausfällung am stabilen stattfindet. Die Sättigungskonzentration muss also für ein gemischtes Hydrat zwischen denen der reinen Hydrate liegen; welcher Wert tatsächlich erreicht wird, hängt von dem Verhältnis der Auflösungsgeschwindigkeit am unbeständigen und der Niederschlagsgeschwindigkeit am beständigen Salze ab. Diese stehen aber offenbar mit der Menge der beiden Hydrate im Gemisch und weiterhin mit der Ausbildung der Oberflächen im Zusammenhange.

Das Gesagte gilt für den Fall, dass die Beobachtungen nur, wie üblich, so lange fortgesetzt werden, dass innerhalb beschränkter Zeit keine stärkere Konzentrationsverschiebung mehr erfolgt Erstreckt sich der Versuch aber auf einen so langen Zeitraum, dass infolge der Umwandlung eine beträchtliche Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches eintritt (zu Gunsten des beständigen Hydrates), oder dass eine im selben Sinne wirkende Veränderung der Oberfläche zu Stande kommt (etwa durch Abscheidung von Hexahydrat auf dem Monohydrat), dann muss ein Sinken des Sättigungswertes erfolgen. Man wird also dann beobachten, dass die Kurve ein Maximum durchschreitet. Der Betrag und das Tempo des Abfallens, das heisst die Art der Ausbildung des Maximums, wird bestimmt sein durch den Grad der Veränderung und durch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten. Das Maximum wird umso deutlicher sein, je mehr das unbeständige Hydrat überwiegt und umgekehrt.

Beim Magnesiumammoniumphosphat wandelt sich das wasserreichere Salz bei 48° in das wasserärmere um. Demgemäfs beobachtet man auch das Auftreten eines Maximums in der Auflösungskurve bei 25°, wenn das Gemisch zu einem grösseren Teile aus Monohydrat besteht (siehe Kurven, Tafel I), bei 80°, wenn hauptsächlich Hexahydrat vorliegt (Tafel V, Nebenkurve).

Die Kurven zeigen noch insofern eine Besonderheit, als sie nach Durchschreiten des Maximums ein Minimum durchlaufen und dann wieder langsam ansteigen. Letzteres hängt mit der schon Seite 29 ff. erörterten, hydrolytischen Zersetzung zusammen, die gemäfs der Gleichung

$$3\ [MgNH_4PO_4] \rightleftarrows [Mg_3(PO_4)_2] + 3\,NH^{\cdot}_4 + PO_4'''$$

bewirkt, dass langsam mehr Ionen in Lösung gelangen, und dass damit die Leitfähigkeit grösser wird, als der Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats entspricht. Nun lassen die auf Seite 29—31 angestellten Betrachtungen zunächst nicht erkennen, warum die Zersetzung des Magnesiumammoniumphosphats zu Gunsten von Trimagnesiumphosphat nicht ohne weiteres vor sich geht, obwohl ja eine gesättigte Lösung von Magnesiumammoniumphosphat in bezug auf Trimagnesiumphosphat wesentlich übersättigt ist und damit die Bedingungen zum Zerfall gegeben sind. Dies findet eine mögliche Erklärung darin, dass sich das entstehende, schwerlösliche Salz auf der Oberfläche des zersetzlichen Ausgangsstoffes niederschlägt und diesen so bis zu einem gewissen Grade inaktiv macht. Diese Auffassung wird zum Beispiel dadurch

gestützt, dass die Leitfähigkeitskurve beim 13. Aufguss des Versuches 2 (Kurve auf Tafel I) viel langsamer ansteigt als bei den ersten, da dann die Oberfläche durch die vorhergehende 12-malige Behandlung mit Wasser genügend verändert ist. Auch bei dem Auflösungsversuch mit Monohydrat bei 25° (Kurve 1, Tafel II) erreicht die Leitfähigkeit nach sehr schnellem Anstieg auf zirka $1450 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm den Sättigungswert von $1795 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm erst nach 24 Stunden. Da dies ganz im Gegensatz zu dem Verhalten anderer Salze, die durch Wasser nicht verändert werden, steht, kann man auch hierin eine Stütze für die Berechtigung der Annahme sehen, dass das Magnesiumammoniumphosphat eine oberflächliche Veränderung erfährt. Endlich spricht auch die ungewöhnliche Beständigkeit übersättigter $MgNH_4PO_4$-Lösungen für eine Inaktivierung der Oberfläche.

Das Minimum der Leitfähigkeitskurven stellt sich dann ein, wenn die mit der Ausscheidung verbundene Leitfähigkeitsabnahme durch die Zunahme infolge der hydrolytischen Zersetzung gerade aufgehoben wird. Überwiegt die letztere, so ist eine langsame Erhöhung des Leitvermögens zu konstatieren.

Ein näheres Eingehen erheischt noch der durch die Kurve 1 auf Tafel III dargestellte Versuch. Bei demselben wurde eine bei 60° an einem nahezu reinen Monohydrat (1,136 H_2O) gesättigte Lösung durch $^1/_2$-stündiges Schütteln bei dieser Temperatur hergestellt. Das Gefäss mit Lösung und Bodenkörper wurde dann in den 25°-Thermostaten gebracht, wo sich nach wenigen Minuten die Temperatur von 25° einstellte. Von diesem Zeitpunkte an ist die in dem Diagramm angegebene Versuchsdauer gerechnet. Die Kurve zeigt, dass zunächst ein sehr starkes Sinken der Leitfähigkeit auf $1830 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm im Verlaufe von 83 Minuten eintrat, dann folgt ein Ansteigen auf $1954 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm innerhalb weiterer 108 Minuten, hierauf über etwa 14 Stunden ein regelmäfsiges Fallen auf $1702 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm und schliesslich während 90 Minuten ein nicht sehr erhebliches Zunehmen auf $1724 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm. Jetzt wurde zirka 1 *g* Hexahydrat zugegeben. Innerhalb von 5 Minuten sank der Wert auf $1456 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm ab, stieg dann aber nochmals nach 27 Minuten auf $1509 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm, fiel nach wiederum 98 Minuten auf $1461 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm, um endlich von neuem langsam zuzunehmen. Der Kurvenverlauf bis zum Punkte a ist ohne weiteres erklärlich. Die Lösung ist stark übersättigt. Es findet eine Abscheidung von festem Salz statt, und zwar, da wir uns im Beständigkeitsgebiet des Hexa-

hydrates befinden, mindestens teilweise in dieser Form. Es sind also auf dem absteigenden Aste bis a frisch ausgeschiedene Keime vom Hexahydrat mit stark wirksamer Oberfläche vorhanden, die eine schnelle Ausfällung bewirken können. Da sie aber auch der hydrolytischen Zersetzung unterliegen, büssen sie bald an Wirksamkeit ein, sodass wir im Punkte a ein Gemisch von hauptsächlich Monohydrat mit wenig Hexahydrat haben, in dem die Oberfläche beider Bestandteile durch einen Überzug von Trimagnesiumphosphat gleichmäfsig inaktiv geworden ist. Damit sind aber wieder die Bedingungen zur Ausbildung eines Maximums gegeben; es liegt derselbe Fall vor, wie wenn von vornherein ein Gemisch mit vorherrschender instabiler Modifikation angewendet worden wäre.[1]) Der Verlauf von a bis d lässt sich auf Grund des früher Gesagten vollkommen erklären. Der Verlauf zwischen b und c dürfte etwa den Verlauf der Kurve andeuten, der beobachtet worden wäre, wenn sich bei Aufhebung der anfänglichen Übersättigung nur Monohydrat abgeschieden hätte. Im Punkt d bringen wir durch Zugabe einer grösseren Menge frischen, oberflächlich unzersetzten Salzes wieder zahlreiche Keime von Hexahydrat ein, die ein plötzliches Herabgehen auf $1456 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm bewirken, einen Wert, der etwas höher liegt als der Sättigungswert des reinen Hexahydrates. Im Punkte e sind auch diese Keime wieder soweit unwirksam gemacht, dass wir nochmals ein Gemisch von Mono- und Hexahydrat mit unwirksamer Oberfläche haben, und dass von neuem die Bedingungen zur Ausbildung einer Kurve mit Maximum und Minimum vorliegen. Da jetzt das Monohydrat nicht mehr stark überwiegt, steigt auch das Maximum nur noch bis $1509 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm an, wo dann infolge weiterer Bildung von Hexahydrat dessen Einfluss überwiegt, sodass nun Abnahme des Leitvermögens eintritt, bis sie von g an durch die hydrolytische Spaltung überkompensiert wird.

Chemische Löslichkeitsbestimmungen an Monohydrat.

Gleichzeitig mit den beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen wurden chemische Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Das betreffende Lösungsmittel wurde bei 90—100° zirka $^1/_2$ Stunde lang mit Monohydrat rotiert. Danach wurde die Flamme abgestellt. Die Temperatur sank jeweils im Verlaufe von 4—5 Stunden auf etwa 50°. Der Kolben

[1]) Der Unterschied im Lösungsdruck wird trotz der schützenden Oberflächenschicht erhalten geblieben sein.

Tabelle

Chemische Löslichkeitsbestimmungen

Lösungsmittel	Dauer des Versuchs Stund.	Temperatur	Leitfähigkeit k . 10^7	Eingedampfte Lösungsmenge
H_2O	17	im Thermost. 22,7° im Trichter 22,3° (21,7—22,7°)	H_2O 17 6 h 1546 8 40 1676 1 h 1842	für NH_3 5554 *g* „ $Mg + P_2O_5$ 8251 *g*
$NH_4Cl/3{,}2 + NH_3/1$	16	im Thermost. 25,2° im Trichter 24,5—24,8°	—	für $Mg + P_2O_5$ 14520 *g*
$MgCl_2/5$	16	im Thermost. 25,2° im Trichter 24,7—24,8°	—	für 2 P_2O_5-Bestimmungen 14930 *g*
$(NH_4)_2HPO_4/3{,}20$	—	im Trichter 24—25°	—	für 2 Mg-Bestimmungen 13430 *g*

wurde dann in den 25° Thermostaten gebracht, wo sich nach zirka 1 Stunde 25° einstellten. Zirka 13 Stunden nach Beginn der Versuche wurde dann mit dem Filtrieren begonnen, was 3—4 Stunden in Anspruch nahm, sodass jeweils zwischen Beginn des Versuchs und beendigter Filtration 16—17 Stunden liegen. Bis zum Beginn des Filtrierens wurde dauernd kräftig rotiert. Die Versuche sind also möglichst gleichartig angestellt, sodass die Ergebnisse untereinander wohl verglichen werden dürfen. Über die Einzelheiten der Versuche gibt die Tabelle 17 Aufschluss. Der Versuch mit Wasser gibt für die Löslichkeit einen Wert, der höher liegt als bei den Versuchen 1 und 2 mit gemischtem Hydrat (Seite 25), aber niedriger als bei Versuch 6. Das letztere scheint zunächst der Forderung zu widersprechen, dass das unbeständige Monohydrat eine höhere Löslichkeit zeigen muss als reines Hexahydrat oder ein Gemisch beider Hydrate. Die im Verlaufe des Versuchs an entnommenen Proben der Lösung angestellten Leitfähigkeitsmessungen

17.

an Monohydrat.

Gehalt der Lösung			Dichte des Lösungsmittels	Wassergehalt nach dem Versuch	(OH′)
Gramme $MgNH_4PO_4$ pro	Millimol $MgNH_4PO_4$ in	1 *g* $MgNH_4PO_4$ in			
1000 *g*	1000 *g*		—	1,055	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$
NH_3 0,1040	0,7564	9620 *g*			
Mg 0,1076	0,7830	9293 „			
P_2O_5 0,1084	0,7885	9228 „			
1000 *ccm*	1000 *ccm*		—	1,043	—
Mg 0,02490	0,1812	40,16 *l*			
P_2O_5 0,02025	0,1373	49,39 „			
1000 *g*	1000 *g*		—	1,237	—
P_2O_5 I. 0,05121	0,3726	19,53 *kg*			
Mg I. 0,1229	0,8945	8,135 *l*	1,0116	1,047	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$
II. 0,1229	0,8945	8,135 „			

(Reihe 4 der Tabelle) zeigen nun aber, dass bis zur Filtration noch nicht der Endzustand erreicht war, sondern dass wir uns auf dem aufsteigenden Aste der Löslichkeitskurve nach dem Durchgang durch ein Minimum befinden [analog dem Anstieg von 1830 auf $1954 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm, Seite 44][1]). Bei diesem Versuch war ausserdem die Temperatur im Thermostaten 22,7°. Wäre bei 25° gearbeitet worden, so wäre die Löslichkeit vermutlich um 5—10 % höher ausgefallen, da für das Hexahydrat der Temperaturkoëffizient der Löslichkeit bei 25° zirka + 0,044 ist.[2])

[1]) Wie wenig der verwendete Jenaer Kochkolben von Wasser angegriffen wurde, ist daraus zu ersehen, dass Leitfähigkeitswasser, welches im Verlauf von 5 Stunden darin auf 100° erhitzt worden war, nach dem Abkühlen auf 25° eine spezifische Leitfähigkeit von $17{,}4 \cdot 10^{-7}$ hatte; vorher war dieselbe $10 \cdot 10^{-7}$.

[2]) Der etwas zu niedrige NH_3-Wert ist offenbar darauf zurückzuführen, dass sich etwas NH_3 beim Rotieren im offenen Kolben verflüchtigt hat.

Eine weitergehende Zersetzung des Salzes hat in diesem Falle nicht stattgefunden. Es wurden nur $^4/_5$ % Phosphorsäure mehr gefunden als Magnesium. Der Wassergehalt war nach dem Versuch nur um 1 % höher als vorher, doch lässt auch dieser Versuch keinen genaueren Schluss über die Löslichkeit des Monohydrats zu.

Der zweite Versuch zeigt, dass die Löslichkeit durch $NH_4Cl + NH_3$ bedeutend erniedrigt wird. Die früher festgestellte Erhöhung der Leitfähigkeit durch höhere Ammoniumchloridkonzentration kommt hier nicht zur Geltung, da eine grössere Hydroxylionkonzentration und damit eine erheblichere PO_4'''-Konzentration herrscht. (OH') ist hier etwa $1 \cdot 10^{-4}$. (NH_4^+) ist unter Berücksichtigung der Dissociation $= 0{,}213$. Berechnet man wiederum für eine $^m/_{1000}$-Lösung von $MgNH_4PO_4$ die Konzentration an PO_4''' (siehe Seite 29/30), so erhält man als Ionenprodukt $(Mg^{\cdot\cdot})(NH_4^+)(PO_4''') = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}213 \cdot 7 \cdot 10^{-5} = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$, während das Löslichkeitsprodukt zu $25 \cdot 10^{-14}$ (Seite 33) berechnet wurde. Eine $^m/_{1000}$-Lösung wäre also bedeutend übersättigt, und man sieht, dass in einer NH_3, 1 + NH_4Cl 3,2-Lösung nur bedeutend geringere Mengen Salz gelöst werden können als in Wasser.

Auch in $MgCl_2$ 5-Lösung ist die Löslichkeit wesentlich geringer als in Wasser. Bemerkenswert ist, dass etwa $2^1/_2$-mal so viel Salz gelöst blieb als bei dem Versuch mit dem gemischten Hydrat bei derselben Magnesiumionkonzentration. Der Wassergehalt des Monohydrats war hier auf 1,237 gestiegen.

In m 3,2 $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung erscheint die Löslichkeit etwas grösser als in Wasser.

Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur.

Mehrere Versuche hatten gezeigt, dass bei Magnesiumammoniumphosphatlösungen häufig Übersättigungserscheinungen auftreten; insbesondere wurde es beobachtet bei Lösungen, die bei höherer Temperatur hergestellt waren. Da dies bei den analytischen Bestimmungen zu Verlusten führen muss, war es von Interesse, zu wissen, wie sich die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats mit der Temperatur ändert, um damit ein Mafs für die mögliche Beeinflussung der Resultate zu erhalten, umsomehr, als bei den jetzt üblichen Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmungsmethoden meist bei 90 – 100° gefällt wird.

Nach den auf Seite 19 gegebenen Darlegungen ist für die Ableitung der Löslichkeit aus Leitfähigkeitsmessungen zu beachten, dass die Ionen bei höheren Temperaturen andere Beweglichkeiten haben als

bei 25°. Um die Änderung der letzteren zu bestimmen, wurde die spezifische Leitfähigkeit einer bei 25° annähernd gesättigten Lösung von Magnesiumammoniumphosphat, für die $k_{25^0} = 1339 \cdot 10^{-7}$ war, bei Temperaturen zwischen 17 und 95° festgestellt. Da die Lösung sehr verdünnt war, konnte angenommen werden, dass die Temperatursteigerung keine beträchtlichen Änderungen im Dissoziationszustande hervorrufen würde, dass also die Änderung des Leitvermögens hauptsächlich auf Änderung der Beweglichkeiten zurückzuführen ist.

Da die Lösung bereits bei 25° zu 97% hydrolysiert ist, konnte auch fortschreitende Hydrolyse keinen starken Einfluss ausüben. Überdies unterscheiden sich die Endwerte des molekularen Leitvermögens fast nicht, wenn keine oder vollständige Hydrolyse angenommen wird (Seite 32). Die Lösung wurde bereitet durch 2 Stunden langes Schütteln von gespültem Hexahydrat mit Leitfähigkeitswasser von 25°. Dann wurde durch ein doppeltes quantitatives Filter abfiltriert und die Lösung zum Absetzen eventuell durchgegangener kleinster Teilchen mehrere Tage lang im 25°-Thermostaten belassen; schliesslich wurde nochmals quantitativ filtriert. Die Temperatur-Leitfähigkeits-Kurve zeigt bis etwa 85° praktisch geradlinigen Verlauf, um sich dann abzuflachen. Die Temperaturkoëffizienten wurden nach der Formel $\frac{dk}{dt} = \frac{\triangle k}{\triangle t} \cdot \frac{100}{1339}$ berechnet und sind in der Tabelle 18 für verschiedene Temperaturintervalle gegeben. Sie stellen die prozentualen Änderungen der spezifischen Leitfähigkeit pro °C., bezogen auf die spezifische Leitfähigkeit bei 25° $1339 \cdot 10^{-7}$, dar. Man kann damit leicht berechnen, wie gross die bei einer bestimmten Temperatur gemessene spezifische Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung nach dem Abkühlen auf 25° sein würde, wenn keine Abscheidung von Salz und keine Änderung im Dissoziationszustande statthätte. Die so reduzierten Werte geben ein angenähertes Mafs für die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur (Tab. 19—21, »Leitfähigkeit reduziert auf 25°«). Durch Vergleich derselben mit der spezifischen Leitfähigkeit der bei 25° an Hexahydrat gesättigten Lösung (angenommen zu $1507 \cdot 10^{-7}$; s. Tabelle 20) wird ein Anhalt über das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Hydrate bei verschiedenen Temperaturen zu dieser Einheit gewonnen. (Tab. 19 und 20 »Prozentuale Löslichkeitsänderung bezogen auf k_{25^0} für Hexahydrat«.)

Versuche mit Mono- und Hexahydrat ergaben die in den Tabellen 19 und 20 gegebenen Werte (siehe auch Tafel IV).

Tabelle 18.

Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit für eine kalt gesättigte $MgNH_4PO_4$-Lösung. $k_{25^0} = 1339 \cdot 10^{-7}$.

Temperaturintervall	Mittlere prozentuale Änderung pro ^{0} C.
17,46—25,00 ^{0}	2,05
29,83—25,00 ^{0}	(1,86)
34,88—25,00 ^{0}	2,00
41,07—25,00 ^{0}	2,05
48,68—25,00 ^{0}	2,02
51,68 —25,00 ^{0}	2,02
56,32—25,00 ^{0}	2,03
56,25—25,00 ^{0}	2,00
61,32—25,00 ^{0}	1,99
67,05—25,00 ^{0}	1,94
72,74—25,00 ^{0}	1,89
78,72—25,00 ^{0}	1,83
84,82—25,00 ^{0}	1,77
92,32—25,00 ^{0}	1,65
97,32—25,00 ^{0}	1,56

Tabelle 19.

Monohydrat in Wasser.

Datum	Zeit	Temperatur t ^{0} C.	$k_t \cdot 10^7$	Spez. Leitf. red. a. 25 ^{0} $\cdot 10^7$	Prozentuale Löslichkeitsänd. bez. a. Hexahyd. b. 25 ^{0}
4/5. 09	6 h	21,03	1203	—	—
	6 28 h	21,11	1327	—	—
				Lösung und Niederschlag 2 Tage lang ohne Rühren bei Zimmertemperatur belassen.	
6/5. 09	12 25 „	18,83	1228	—	—
	1 23 „	26,52	1510	—	—
	3 02 „	36,46	1972	—	—
	4 46 „	46,90	2888	—	—
	5 09 „	47,58	3036 beständig	—	—
	5 43 „	47,13	3116 „	—	—
	6 28 „	47,32	3129 „	2145	43 %
	8 10 „	57,05	4617 zersetzt	2796	86 „
	8 44 „	57,86	6098 „	—	—
	9 31 „	58,02	7250 „	—	—
7/5. 09	4 43 „	57,82	9377 „	—	—

Der Versuch mit Monohydrat wurde zunächst 2 Tage lang bei 20° belassen, wodurch wohl eine oberflächliche Hexahydratbildung eingetreten ist. Die Leitfähigkeitskurve läuft deshalb auch nach einem geringen Abfall im Anfang bis zur Umwandlungstemperatur unmittelbar neben der Hexahydratkurve her.

Erst oberhalb 47,5° bleibt sie merklich hinter dieser zurück. (Kurven s. Tafel IV.)

Tabelle 20.

Hexahydrat in Wasser.

Datum	Zeit	Temperatur t °C.	$k_t \cdot 10^7$	Spez. Leitf. red. a. 25° $\cdot 10^7$	Prozentuale Löslichkeitsänderung bezogen auf Hexahydrat bei 25°
4/5. 09	6 19 h	21,05	1112	—	—
	6 33 „	21,11	1122	1219	— 19,1
				Lösung und Niederschlag 2 Tage lang ohne Rühren bei Zimmertemperatur belassen.	
6/5. 09	12 25 „	18,80	1105	1266	— 16,0
	1 08 „	26,57	1552	—	—
	1 26 „	26,53	1548	1501	— 0.4
	2 10 „	36,87	2312	—	—
	2 51 „	36,47	2283	1857	+ 23,2
	4 43 „	46,80	3382	—	—
	5 06 „	47,36	3365	—	—
	5 55 „	47,72	3505	2406	+ 59,6
	6 02 „	47.62	3505	—	—
	8 16 „	57,74	6570	4142 Niederschl. flockig	+ 163,5
	8 46 „	57,97	9702	—	—
	9 26 „	57,78	12530	—	—
7/5. 09	4 45 „ m	57,92	17810	—	—

Bis zu 47° erscheinen beide Salze beständig. Beim Monohydrat passt sich auch der Anfangswert von 57° noch ziemlich gut dem regulären Kurvenverlauf an; dann tritt aber in beiden Fällen eine starke Zersetzung ein, die nicht bis zu ihrer Beendigung verfolgt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit wächst zu Werten an, die auf eine tiefergreifende Veränderung des Bodenkörpers schliessen lassen. Die Tabellen zeigen zugleich, dass die Löslichkeit im Wasser mit der Temperatur recht erheblich zunimmt.

Der Versuch, die Löslichkeitsänderung durch Verwendung von $^{m}/_{10000}$-$(NH_4)_2HPO_4$-Lösung bis zu höherer Temperatur zu verfolgen, führte nicht zum Ziel; auch hier trat (bei 62,5 63°) recht erhebliche Zersetzung ein; zum Beispiel wurden gemessen beim Monohydrat für 61,8° 15730 . 10^{-7}; beim Hexahydrat für 70° 26160 . 10^{-7}, bei 83° 48000 . 10^{-7} r. Ohm; dabei war die Leitfähigkeit in diesen Fällen noch stark im Zunehmen begriffen. Günstigere Resultate wurden erst bei Verwendung einer Lösung erhalten, die in Bezug auf NH_3 $^{n}/_{109}$, auf NH_4Cl $^{n}/_{10000}$ war. Die Kurve b auf Tafel VI gibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Lösungsmittels von der Temperatur in Gestalt einer Geraden wieder. Hier wurde insofern anders gearbeitet, als bei jeder Temperatur neuer Bodenkörper und neues Lösungsmittel eingefüllt wurden, sodass die jeweiligen Anfangswerte nicht durch eine bei der vorher gemessenen Temperatur begonnene Zersetzung beeinflusst sind. Um möglichst vergleichbare Werte zu erhalten, wurde bei beiden Hydraten bezüglich des Rührens und der Zeit der Messungen möglichst gleichmäfsig gearbeitet. Die bei einer bestimmten Temperatur erhaltenen Werte wurden auf Tafel V eingezeichnet. In die Kurven auf Tafel VI wurden die 80 Minuten nach Beginn der Messung bei der betreffenden Temperatur erhaltenen Werte aufgenommen. Die Leitfähigkeits-Zeitkurven (Tafel V) zeigen, dass nach dieser Zeit gute Konstanz zu konstatieren war. Nur beim Hexahydrat wurde bei 66° ein nach 30 Minuten erhaltener Wert eingesetzt, da hier schon erhebliche Zersetzungsgeschwindigkeit vorliegt. Um die Zersetzung des Hexahydrats zu zeigen, sind in den Nebenkurven, Tafel V, noch die bei höheren Temperaturen erhaltenen Leitfähigkeitswerte eingezeichnet; in die Kurve, Tafel VI, sind sie nicht aufgenommen. Die gestrichelten Kurven a und a' geben die Leitfähigkeiten von Lösungsmittel + gelöstem Salz, die ausgezogenen a − b und a' − b sind durch Subtraktion der Leitfähigkeit des Lösungsmittels von den Werten von a und a' erhalten. Da sich der Dissoziationszustand des Lösungsmittels durch die Temperaturerhöhung nicht wesentlich ändert, dürfte man auch hier berechtigt sein, aus den Werten für die Leitfähigkeit des gelösten Phosphats Schlüsse über die gelöste Menge zu ziehen. (Phosphatleitfähigkeit = Leitfähigkeit der Lösung minus Leitfähigkeit des Lösungsmittels.)

Das Ammoniumchlorid dürfte in $^{n}/_{10000}$ Lösung auch bis zu 100° praktisch völlig dissoziiert sein, da zum Beispiel nach Noyes, l. c. Seite 177 0,002 n NH_4Cl bei 100° zu 96,1 % zerfallen ist. Die

Hydroxylionkonzentration der Lösung ändert sich ebenfalls nicht wesentlich. Nach Noyes gilt das Massenwirkungsgesetz für Ammoniak bis zu hohen Temperaturen; mit Hilfe der l. c. Seite 344 gegebenen k_{NH_3}-Werte wurde (OH') berechnet, unter der Annahme, dass das NH_4Cl völlig dissoziiert sei:

18°	50°	75°	100°
$3{,}51 \cdot 10^{-4}$	$3{,}52 \cdot 10^{-4}$	$3{,}30 \cdot 10^{-4}$	$3{,}00 \cdot 10^{-4}$

Um ein Maſs für die Löslichkeitsänderungen mit der Temperatur zu erhalten, wurden die Phosphatleitfähigkeiten, wie auf Seite 49 mit Hilfe der in Tabelle 18 gegebenen Temperaturkoëffizienten auf 25° reduziert und die so erhaltenen Werte mit der Leitfähigkeit der bei 25° an Hexahydrat gesättigten Lösung, $k = 278 \cdot 10^{-7}$, verglichen. In der 4. u. 8. Rubrik der Tabelle 21 ist angegeben, um wieviel Prozent die Löslichkeit bei der betreffenden Temperatur grösser ist als die des Hexahydrats bei 25°.

Tabelle 21.

Löslichkeit in $NH_3/109 + NH_4Cl/10000$-Lösung

$k_{\text{Hexahydrat } 25^0} = 278 \cdot 10^{-7}$.

Monohydrat				Hexahydrat			
Phosphatleitfähigk. bei Temperatur t . 10^7	Temperatur t °C.	k red. auf 25° . 10^7	$\frac{100 \cdot k_{reduz.}}{278 \cdot 10^{-7}} - 100$ %	Phosphatleitfähigk. bei Temperatur t . 10^7	Temperatur t °C.	k red. auf 25° . 10^7	$\frac{100 \cdot k_{reduz.}}{278 \cdot 10^{-7}} - 100$ %
423	20,96	461	+ 66	200*[1])	20,60	220	— 20,8
753	35,0	628	+ 126	406*	32,25	355	+ 27,6
1000	46,0	702	+ 153	871*	46,57	607	+ 118
893*	52,0	576	+ 108	1268	51,93	821	+ 196
979*	62,70	560	+ 101	—	—	—	—
1244*	71,60	661	+ 138	—	—	—	—
1073*	81,27	533	+ 92	—	—	—	—
931*	94,0	430	+ 55	—	—	—	—

Soweit man diese Zahlen als Maſs der Löslichkeit gelten lassen will, zeigen sie, dass bei zirka 70° ein Maximum liegt.

[1]) Die mit einem * versehenen Werte sind im Beständigkeitsgebiet des betreffenden Hydrats erhalten. Sie sind stets wesentlich kleiner als die bei derselben Temperatur an dem unbeständigen gemessenen.

Die Werte zeigen deutlich, welche Bedeutung es für die Analyse haben kann, dass zwei verschiedene Hydrate vorliegen. Angenommen, man fällt bei Siedetemperatur, so wird vorwiegend Monohydrat gebildet, das sich nach dem Abkühlen nur sehr langsam in Hexahydrat umwandelt: dann hat man mit einer wesentlich höheren Löslichkeit zu rechnen, als wenn Hexahydrat vorläge. Rührt man etwa den Niederschlag auf, nachdem die Lösung bis auf 46° abgekühlt ist, so kann nach diesen Messungen eine Menge Salz in Lösung gehen, die $2^1/_2$-mal so gross ist wie der Sättigung an Hexahydrat bei 25° entspricht; diese Menge kann bei der Neigung des Magnesiumammoniumphosphats zu Übersättigung gelöst bleiben, wenn man ohne nochmaliges Aufrühren völlig abkühlen lässt und filtriert. Würde man unter den Konzentrationsbedingungen der Leitfähigkeitsversuche bei 46,5° reines Hexahydrat gefällt und direkt abfiltriert haben, so wäre eine 2,18-mal so grosse Menge gelöst geblieben, als der Sättigung bei 25° entspricht: wäre man bei 52° ebenso verfahren, so wäre 2,96-mal so viel — also schon wesentlich mehr — der Fällung entgangen, wenn Hexahydrat, aber nur 2,08-mal so viel, wenn Monohydrat gebildet worden wäre. Nun besteht sehr wohl die Möglichkeit (wie die Fällungsversuche Seite 38 zeigen), dass weit oberhalb des Umwandlungspunktes das unbeständige Hexahydrat ausfällt, und es lässt sich erwarten, dass bei höherer Temperatur der Unterschied der Löslichkeiten noch weit grösser sein kann. Allerdings wird stets bei Zimmertemperatur filtriert; wie aber schon früher bemerkt wurde, werden Übersättigungen bisweilen selbst dann nur langsam aufgehoben, wenn mit dem Bodenkörper längere Zeit rotiert wird. So nähern sich die Leitfähigkeiten bei den von 100° absteigenden Versuchen mit 1,136-Hydrat erst nach 6- beziehungsweise 9-stündigem Rotieren dem Minimum. Die Tatsache, dass sich selbst bei den Versuchen mit gemischten Hydraten Maxima ausbilden und sich trotz dauernden Rührens mit dem Bodenkörper erst in Stunden oder Tagen ausgleichen, besagt ebenfalls, dass die Auslösung merklicher Übersättigungen nur in dem Mafse vor sich geht, wie die Oberfläche des Hexahydrats wächst. Wenn es an Hexahydrat fehlt, können abnorm hohe Konzentrationen noch viel länger bestehen bleiben. Auch die Leitfähigkeits-Zeitkurven für das Monohydrat (Tafel V) zeigen, dass eine Ausscheidung von Hexahydrat fast nicht vor sich ging, obwohl die Lösungen unterhalb des Umwandlungspunktes recht merklich in Bezug auf Hexahydrat übersättigt waren. Wenn bei den Um-

wandlungspunktsbestimmungen (s. Seite 40) nur so geringe Veränderungen im Wassergehalt auftraten, so spricht auch dies für eine langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen festem Bodenkörper und Lösung.

Die Versuche mit NH_3 109 + NH_4Cl/10000-Lösung zeigen weiterhin, dass höhere Hydroxylion-Konzentration die Zersetzung des $MgNH_4PO_4$ bei höherer Temperatur nicht verhindert.

Das Monohydrat erwies sich als relativ beständig. Wenigstens trat bis zu 94° bei dreistündigem Rotieren keine Zersetzung auf. Bei 71,6° stieg die Leitfähigkeit aber nach 6-stündigem langsamen Anstieg auf $3411 \cdot 10^{-7}$, nach weiteren 10 Stunden auf $9653 \cdot 10^{-7}$.

Das Hexahydrat erscheint bis zu 62° beständig, bei 66° setzt aber eine Zersetzung ein (20 Minuten nach Beginn des Versuches ist $k = 4400 \cdot 10^{-7}$; 2 Stunden darnach $7400 \cdot 10^{-7}$). Der Verlauf der Leitfähigkeit bei 80—82° ist in der Nebenkurve (Tafel V) gegeben. Der Bodenkörper wurde sogleich nach dem Einbringen flockig, und die Leitfähigkeit stieg innerhalb 50 Minuten auf $65400 \cdot 10^{-7}$ an, um dann im Verlaufe von weiteren 4 Stunden auf den Wert $28500 \cdot 10^{-7}$ herabzusinken. Die Kurve durchläuft, wie bereits auf Seite 43 erwähnt wurde, ein sehr ausgesprochenes Maximum. Es zeigt sich, dass mit der Umwandlung in das Monohydrat eine Zersetzung parallel geht, die, wenn sie überhaupt rückgängig verlaufen kann, jedenfalls nach 5-stündigem Rotieren nicht bedeutend zurückgegangen ist. Der Maximalwert ist 22,3-mal, der nach 5 Stunden erhaltene Wert $28450 \cdot 10^{-7}$ ist 9,7-mal so gross wie der Sättigungswert bei 52°. Da das Monohydrat oberhalb 72°, wo seine Löslichkeit wieder geringer erscheint, das hier löslichere Hexahydrat aber schon bei 66° merklich zersetzt wird, scheint es, dass unter den obwaltenden Umständen die Zersetzung eintritt, wenn eine bestimmte Konzentration überschritten ist. Hier beginnt sie, wenn die reduzierte Leitfähigkeit höher als etwa $600 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm ist. In wässeriger Lösung setzte sie erst ein, als $k_{red.}$ = zirka $2400 \cdot 10^{-7}$ r. Ohm war, und in $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung war sie erst bei noch wesentlich höheren Werten zu beobachten.

Dass eine derartige Zersetzung, wenn sie auch bei der Analyse eintreten sollte, zu falschen Ergebnissen führen muss, ist ohne weiteres ersichtlich. Die Frage, ob sie eintreten kann, ist aber jedenfalls zu bejahen. Die Fällungsversuche Seite 38 zeigen, dass selbst bei 80° noch Gemische mit vorwiegendem Hexahydrat ausfallen können, die bei

einer eventuellen Umwandlung in Monohydrat Anlass zur Ausbildung höherer Konzentrationen und damit zur Zersetzung geben. Die Berechnungen auf Seite 29—31 zeigen, dass die Zersetzlichkeit hauptsächlich von der Konzentration des Hydroxylions in der Lösung abhängt. Da der Zerfall nun in wässeriger und in $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung, wo (OH') sehr klein ist, ebensowohl eintritt wie in NH_3 10 + NH_4Cl/10000-Lösung, wo (OH') zwischen $3{,}5—3{,}0 \cdot 10^{-4}$ für Temperaturen zwischen 25 und 100° liegt, so erscheint es wohl möglich, dass die Zersetzung auch unter den üblichen analytischen Verhältnissen vor sich gehen kann. Hier liegt (OH') im allgemeinen innerhalb obiger Grenzen; bei Jörgensen zum Beispiel für 18° etwa zwischen 1,5 und $20 \cdot 10^{-5}$.

Die folgenden Versuche wurden angestellt, um zu prüfen, ob Rühren, Geschwindigkeit der Abkühlung und Dauer der Berührung zwischen Mutterlauge und Bodenkörper einen bemerkbaren Einfluss auf die nachträgliche Hydratation des bei Siedetemperatur gefällten Monohydrats haben. Es wurden 2 Fällungen vorgenommen und je in drei Teile geteilt. Salz und Mutterlauge wurden dann

			Wassergehalt
1.	5 Std. lang	heftig gerührt und langsam abgekühlt	1,034
2.	5 «	ohne Rühren « «	1,042
3.	5 «	heftig gerührt und schnell «	1,032
4.	5 «	ohne Rühren « «	1,031
5.	$24^1/_2$ «	häufig geschüttelt und langsam «	1,047
6.	$24^1/_2$ «	ohne Rühren « «	1,041

Die nicht gekühlten Lösungen waren nach zirka 2 Stunden noch 35—40° warm und nach 5 Stunden gerade auf Zimmertemperatur herabgegangen. 3 und 4 wurden innerhalb 20 Minuten nach der Fällung auf 20° gekühlt.

Wie man sieht, hat man nach Fällen bei Siedetemperatur nicht mit der Löslichkeit des Hexahydrats, sondern mit der grösseren des Monohydrats zu rechnen.

VII. Ausfällung von Magnesiumhydroxyd.

Als nach den Angaben von Jörgensen $MgNH_4PO_4$ gefällt wurde, wurde bemerkt, dass sich bei Zugabe der Magnesiumchloridlösung ein flockiger Niederschlag ausschied, der nach seinem Aussehen Magnesiumhydroxyd zu sein schien. Da auch alle analysierten Präpa-

rate nach Jörgensen (s. Seite 16) einen zu hohen Magnesiumgehalt zeigten, ergab sich die Notwendigkeit, nachzuprüfen, ob bei der Fällung nach Jörgensen die Bedingungen zur Bildung von $Mg(OH)_2$ vorliegen.[1]) Es wurden deshalb Lösungen hergestellt, die $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 in den Verhältnissen enthielten, wie diejenigen, für die Jörgensen seine Phosphorsäurebestimmungsmethode ausprobiert hat[2]), die aber kein Phosphat enthielten.

In Jenaer Reagensgläsern mit Stopfen wurde zu den $NH_4Cl + NH_3$-Lösungen bei Siedetemperatur 0,246 molare $MgCl_2$-Lösung langsam zugetröpfelt. Sogleich nach der Vermischung, nach zirka $^1/_2$-stündigem Stehen bei 90° und schliesslich nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde festgestellt, ob sich Magnesiumhydroxyd abgeschieden hatte. Die Ammoniaklösung war durch Absorption von gasförmigem NH_3 in Wasser, das sich in einer Platinschale befand, frisch bereitet.

Es zeigte sich das überraschende Ergebnis, dass nicht nur bei Konzentrationen, bei denen Jörgensen zu hohe Resultate erhalten hat, sondern auch in Lösungen, bei denen er zu richtigen Ergebnissen gekommen ist, Magnesiumhydroxyd ausfiel, und zwar in Mengen, die sich zwischen schwacher Trübung und dicker flockiger Ausfällung bewegten.[3])

Daraufhin angestellte Berechnungen zeigten, dass in 37 von den 63 Lösungen der Tabelle 22 das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds überschritten war, also eine Ausfällung stattfinden musste, was auch in 32 Fällen eintrat. Nur in 5 Lösungen blieb die Ausscheidung aus; dies ist offenbar auf Übersättigung zurückzuführen, denn hier liegen die Konzentrationen so, dass das Löslichkeitsprodukt jeweils stärker überschritten war als in anderen Lösungen, wo trotzdem ein Niederschlag eintrat. In vier weiteren Fällen entstand eine minimale Trübung, obwohl das Ionenprodukt wesentlich kleiner war als das Löslichkeitsprodukt.

Für das Löslichkeitsprodukt wurde der auf Seite 29 zu $12-13{,}5 \cdot 10^{-12}$ angegebene Wert angenommen. Bei der Berechnung des Ionenprodukts, $(Mg^{\cdot\cdot})(OH')^2$, musste der Dissoziationsgrad des Magnesium- und des Ammoniumchlorids berücksichtigt werden. Ersterer wurde für 18 und 100° gleich dem für Baryumnitrat gesetzt, der von

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 273.
[2]) Ebenda **45**, 282, Tabelle.
[3]) Diskussion s. Seite 69—72.

Noyes und Melcher, l. c. Seite 102 für Konzentrationen zwischen 0,002 und 0,1 bestimmt worden ist. Diese Übertragung ist nach Noyes und Melcher zulässig. Demnach wurde die Konzentration an Magnesiumion für die in der oberen Horizontalreihe von Tabelle 22 gegebenen Magnesiumchloridkonzentrationen angesetzt zu

0,00095 0,00183 0,00356 0,0068 0,0130 0,0240 0,0442 für 100°
0,00097 0,00188 0,00372 0,0073 0,0141 0,0256 0,0460 « 18°

Der Dissoziationszustand von Ammoniumchlorid ist bei höherer Temperatur für die in Betracht zu ziehenden Konzentrationen nicht bestimmt. Da man nach Noyes[1]) die Dissoziation des Ammoniumchlorids gleich der für Kaliumchlorid setzen kann, wurden die Dissoziationsgrade für 0,2 und 0,4 normale Lösung gleich den Werten gesetzt, die sich durch graphische Extrapolation aus den Angaben für 0,1 und 0,08 n KCl ergeben. Es wurde gerechnet mit

81,2 % Diss. für 0,1 n NH_4Cl bei 100°
75 « « « 0,2 « « « 100°
65 « « « 0,4 « « « 100°
86 « « « 0,1 « « « 18°
80 « « « 0.2 « « « 18°
70 « « « 0,4 « « « 18°

Wenn für den Dissoziationsgrad in 0,4 n-Lösung bei 18° statt 70 % der Seite 61 gegebene Wert 78 %, der aus älteren Leitfähigkeitsmessungen berechnet ist, eingesetzt wird, so verringern sich die Werte der Ionenprodukte für die 0.4 n Lösungen auf das 0,81-fache. Dies bedingt nur, dass für die Lösungen

1. ($MgCl_2$) 0,004 m, NH_3 1 n, NH_4Cl 0,4 n
2. ($MgCl_2$) 0,016 m, NH_3 $^1/_2$ n, NH_4Cl 0,4 n

das Ionenprodukt etwas kleiner wird als das Löslichkeitsprodukt. Für die Konzentrationen an OH' ergaben sich mit Hilfe der Werte für $k_{NH_3\ 18°} = 17{,}2 \cdot 10^{-6}$ und $k_{NH_3\ 100°} = 13{,}5 \cdot 10^{-6}$ nach der Gleichung

$$\frac{(NH_4^{\cdot})\,(OH')}{(NH_4OH)} = k_{NH_3},$$

die in nachstehender Tabelle gegebenen Werte:

	18°			100°		
(NH_4Cl) →	0,1 n	0,2 n	0,4 n	0,1 n	0,2 n	0,4 n
$^1/_1$ n NH_3	$19{,}5 \cdot 10^{-5}$	$10{,}8 \cdot 10^{-5}$	$6{,}14 \cdot 10^{-5}$	$16{,}6 \cdot 10^{-5}$	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$	$5{,}19 \cdot 10^{-5}$
$^1/_2$ n	10	5,38	3,1	8,3	4,5	2,6
$^1/_4$ n	5	2,70	1,54	4,2	2,3	1,3

[1]) l. c. Seite 226.

Tabelle 22.

Fällbarkeit von $Mg(OH)_2$. Löslichkeitsprodukt bei 18° nach Dupré jr. und Bialas $1{,}2 \times 10^{-11}$. Kohlrausch und Rose $1{,}35 \times 10^{-11}$.

$(MgCl_2) \rightarrow$		0,001 molar		0,002 molar		0,004 molar		0,008 molar		0,016 molar		0,032 molar		0,064 molar	
	NH_4Cl		2,62		0,9991 5,02		0 9,81		1,0000 18,7		1,0038 35,8		+ 66,1		+ 122
	0,1 n		3,69 > s.		7,15 > +		14,1 > +		27,7 > +		53,6 > +		97,3 > +		175 > +
NH_3			0,77		1,48		0 2,88		0 5,51		0 10,5		1,0019 19,4		+ 35,6
$^1/_1$ n	0,2 n		1,12 > 0		2,17 > s.		4,30 > s.		8,41 > +		16,5 > +		29,6 > +		53,3 +
		0,9984	0,203	0,9991	0,493	0	0,959	0	1,83	0	3,50	1,0013	6,46	1,0060	11,9
	0,4 n		0,366 < s.		0,709 < 0		1,40 > s.		2,75 > 0		5,32 > 0		9,66 +		17,4 > +
	NH_4Cl		0,656		0,9991 1,26		0 2,46		0 4,70		1,0044 8,98		+ 16,6		+ 30,5
	0,1 n		0,970 > 0		1,88 > s.		3,72 > s.		7,28 > +		14,1 > +		25,6 > +		46,1 > +
NH_3			0,192	0	0,371	0	0,721	0	1,38	0	2,63	1,0019	4,86		+ 8,95
$^1/_2$ n	0,2 n		0,280 > 0		0,543 < 0		1,03 > s.		2,10 > s.		4,03 > s.		7,40 > +		13,3 > +
			0,064	1,0003	0,123	0	0,240	0	0,458	0	0,876	0	1,62	1,0000	2,98
	0,4 n		0,0915 > 0		0,177 < 0		0,351 > 0		0,687 < 0		1,33 > 0		2,42 +		4,35 > +
	NH_4Cl		0,164		0,316	1,0000	0,615	0	1,18	0,9997	2,25	1,0035	4,15	1,0188	7,64
	0,1 n		0,243 > s.		0,470 < 0		0,930 s.		1,82 > 0		3,53 > 0		6,40 > +		11,5 > +
NH_3			0,0481		0,0927	0	0,180	0	0,344	0	0,658	0,9987	1,22	1,0038	2,24
$^1/_4$ n	0,2 n		0,0701 > 0		0,136 < 0		0,269 > 0		0,526 > 0		1,02 s.		1,85 > s.		3,33 > s.
			0,0160	0,9984	0,0308	0	0,0598	0	0,115	0	0,219	0	0,401	0	0,745
	0,4 n		0,0229 < 0		0,0444 < 0		0,0878 > 0		0,172 < 0		0,333 < 0		0,604 < 0		1,09 > s.

Die Tabelle 22 ist eine Wiedergabe derjenigen von Jörgensen[1]), in die ausser den dort gegebenen Daten in die einzelnen Rechtecke eingetragen sind: in der Mitte oben das Ionenprodukt . 10^{11} bei 100^0, in der Mitte unten das für 18^0; unten rechts, ob eine schwache (s.) deutliche (+) oder keine (0) Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd eintrat, wenn eine Lösung mit den betreffenden Konzentrationen an $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 hergestellt wurde. Das Zeichen $>$ besagt, dass das Löslichkeitsprodukt des $Mg(OH)_2$ überschritten, das Zeichen $<$, dass es nicht erreicht ist. Die Zahlen links geben an, welche Mengen von Jörgensen bei der Phosphorsäurebestimmung gefunden wurden, wenn die Menge 1,000 gegeben war; die Zeichen ÷, 0, + deuten an, dass zu vermuten war, dass die Resultate in diesen Fällen zu niedrig, richtig oder zu hoch ausfallen. Bei Konzentrationsverhältnissen, wie sie die zwischen den starken Strichen gelegenen 37 Felder darstellen, erhielt oder erwartet Jörgensen richtige Resultate, wenn die Magnesiumchloridlösung langsam zugesetzt wurde. In 21 von diesen Fällen ist das Löslichkeitsprodukt aber überschritten und in 18 trat tatsächlich mehr oder minder beträchtliche Magnesiumhydroxyd-Ausscheidung ein. Da in mehreren von diesen 18 Lösungen — dann nämlich, wenn das Löslichkeitsprodukt erheblich überschritten ist — der Niederschlag stark genug war, um die Analysenresultate wesentlich zu hoch ausfallen zu lassen, so ergibt sich, dass die betreffenden Konzentrationsverhältnisse gemieden werden müssen, wenn man eine unkontrollierbare Beeinflussung durch Mitfällung von $Mg(OH)_2$ ausgeschlossen halten will.

Es fragt sich nun, ob sich ein allgemeiner Ausdruck finden lässt, der es erlaubt, in einfacher Weise vorauszuberechnen, ob in einer bestimmten Lösung $Mg(OH)_2$ ausfallen kann.

Tabelle 23.

$(MgCl_2)$ →			0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
	(NH_4Cl)	$\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}$					
NH_3 n/1	0,1	10	$>$ 5,6 +	$>$ 2,4 ++	$>$ 1,6 ++	$>$ 0,7 ++	$>$ 0,05 ++
	0,2	5	$<$ 5,3 0	$>$ 2,2 ++	$>$ 1,5 ++	$>$ 0,7 ++	$>$ 0,05 ++
	0,4	2,5	$<$ 5,2 0	$>$ 2,2 00	$>$ 1,5 00	$>$ 0,7 ++	$>$ 0,05 ++
NH_3 n/2	0,1	5	$<$ 5,6 0	$>$ 2,4 0+	$>$ 1,6 0+	$>$ 0,7 ++	$>$ 0,05 ++
	0,2	2,5	$<$ 5,3 0	$>$ 2,2 00	$>$ 1,5 0+	$>$ 0,7 ++	$>$ 0,05 ++
	0,4	1,25	$<$ 5,2 0	$<$ 2,2 00	$<$ 1,5 00	$>$ 0,650+	$>$ 0,05 ++
NH_3 n/4	0,1	2,5	$<$ 5,6 0	$>$ 2,4 +0	$>$ 1,6 00	$>$ 0,70 ++	$>$ 0,05 ++
	0,2	1,25	$<$ 5,3 0	$<$ 2,2 00	$<$ 1,5 0+	$>$ 0,66 ++	$>$ 0,05 ++
	0,4	0,65	$<$ 5,2 0	$<$ 2,2 00	$<$ 1,5 0+	$<$ 0,65 0+	$>$ 0,05 ++

[1]) Diese Zeitschrift **45**, 282.

Die Gleichung

$$1.\ (OH')_{Max.} = \sqrt{\frac{Lp_{Mg(OH)_2}}{(Mg^{\cdot\cdot})}}$$

zeigt, dass die Gefahr der Ausfällung von $Mg(OH)_2$ bei gegebener $(Mg^{\cdot\cdot})$ dann auftritt, wenn (OH') einen Maximalwert überschreitet. Der Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes für die Dissoziation des Ammoniaks in der Form

$$2.\ (OH') = k_{NH_4OH} \cdot \frac{(NH_4OH)}{\gamma\,(NH_4Cl)}$$

geschrieben (wo γ der Dissoziationsgrad des NH_4Cl ist), besagt nun, dass die Hydroxylionkonzentration dem Verhältnis der Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumchlorid proportional ist. Es darf demnach für eine gegebene $(Mg^{\cdot\cdot})$ auch ein bestimmtes Verhältnis dieser Konzentrationen nicht überschritten werden, wenn kein $Mg(OH)_2$ ausfallen soll. Durch Vereinigung von 1 und 2 erhält man für das maximale Verhältnis von $(NH_4OH) : (NH_4Cl)$ bei bestimmter $(Mg^{\cdot\cdot})$ den einfachen Ausdruck

$$3.\ \left[\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}\right]_{Max.} = \gamma\,\frac{1}{k_{NH_4OH}} \cdot \sqrt{\frac{Lp_{Mg(OH)_2}}{(Mg^{\cdot\cdot})}}$$

der sich für die 63 Konzentrationsverhältnisse der Tabelle 22 mit nur 5 Ausnahmen bewährte, wie aus der Tabelle 23 hervorgeht. Es wurden nämlich für Magnesiumionkonzentrationen, die zwischen denen der Jörgensen'schen Tabelle liegen, die Werte für $\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}$ berechnet.

$(Mg^{\cdot\cdot})$	$\left[\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}\right]_{Max.}$
0,001	$6{,}6 \times \gamma$
0,005	$2{,}8 \times \gamma$
0,01	$1{,}9 \times \gamma$
0,05	$0{,}83 \times \gamma$
0,1	$0{,}06 \times \gamma$

Setzt man für	0,1	0,2	0,4 n-NH_4Cl
γ gleich	85 %	80 %	78 %

so erhält man für $\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}$ die in der Tabelle 23 aufgeführten Maximalwerte. Werden diese überschritten, so muss bei der zugehörigen $(Mg^{\cdot\cdot})$ $Mg(OH)_2$ ausfallen.

In den 9 Horizontalreihen der Jörgensen'schen Tabelle hat das Verhältnis die in der 2. Vertikalreihe von Tabelle 23 gegebenen Werte. Das Zeichen $>$ besagt, dass dasselbe für die betreffende ($Mg^{\cdot\cdot}$) zu gross ist. Da die Verhältniswerte für Magnesiumionkonzentrationen berechnet sind, die zwischen denen der Tabelle 22 liegen, so ist zu erwarten, dass mindestens bei den Versuchen (Tabelle 22) Magnesiumhydroxyd ausgeschieden wird, bei welchen die ($Mg^{\cdot\cdot}$) grösser ist als die hier gegebene; es kann aber auch für die nächst niedrige der Maximalwert noch überschritten sein. Die hinter den Zahlen stehenden Zeichen geben an, ob bei der nächst niedrigen und bei der nächst höheren Magnesiumkonzentration Fällung eintrat (+) oder nicht (0).

Man sieht, dass nur in 5 Fällen keine Ausscheidung eingetreten ist, wo das Verhältnis zu gross ist, dass sich also mit dem Ausdruck

$$\left[\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}\right]_{Max.} = \frac{1}{k_{NH_4OH}} \cdot \sqrt[3]{\frac{Lp}{(Mg^{\cdot\cdot})}}$$

ziemlich sicher beurteilen lässt, wann Fällung von Magnesiumhydroxyd eintreten kann.

VIII. Die Existenz von $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$.

Neubauer führt die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure nach der Fällung in der Kälte aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von viel Ammoniumsalz und so lange Magnesiumsalz nicht im Überschuss vorhanden ist, auf teilweise Ausfällung eines Salzes der Zusammensetzung $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ zurück. Die Existenzfähigkeit dieses Salzes ist jedoch nicht direkt bewiesen worden. Vom theoretischen Standpunkt ist zu erwarten, dass das Salz wegen der niedrigen Dissoziationskonstanten der Säure HPO_4'' in neutraler Lösung infolge weitgehender Hydrolyse nicht entstehen kann, wenn es nicht ganz ausserordentlich wenig löslich wäre. Es lag deshalb nahe, die Ursache für die Flüchtigkeit der Phosphorsäure anderweit zu suchen, nämlich darin, dass eventuell Ammoniumphosphat ausfallen kann. In der Tat stellte sich heraus, dass bei der Analyse gelegentlich die Umstände für die Ausfällung von Ammoniumphosphat gegeben sind, wo bisher angenommen wurde, dass $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ ausfällt. Neubauer stellte fest[1]), dass die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Mengen Phosphorsäure flüchtig waren, wenn er aus einer Lösung fällte, die auf 100 *ccm*

[1]) Diese Zeitschrift **33**, 365.

0,2002 *g* Phosphorsäure enthielt und inbezug auf Ammoniak 2 $^1/_2$-prozentig war, und wenn er ausserdem wechselnde Mengen Ammoniumchlorid zusetzte.

Vorhandenes NH_4Cl	Flüchtige Phosphorsäure	Gesamt-phosphorsäure
g	*g*	*g*
0,3	0,0005	0,2001
2,5	0,0016	—
5,0	0,0044	—
annähernd an NH_4Cl gesättigt.	0,0156	0,4470

Die folgenden 4 Versuche zeigen, dass hier Ammoniumphosphat ausfallen konnte, ehe Magnesiumsalzlösung zugesetzt war. Vier Lösungen, die Ammoniumchlorid, Phosphorsäure und Ammoniak in denselben Konzentrationen enthielten, wie bei obigen Versuchen, zeigten nach der Vermischung zunächst keine Ausscheidung. Diese trat aber ein, als auf 50° erhitzt wurde. Der Niederschlag verschwand dann weder bei längerem Erhitzen auf zirka 90°, noch nach stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur, während dessen gelegentlich umgeschüttelt wurde. Die Flüchtigkeit der Phosphorsäure erklärt sich also einfach dadurch, dass schon vor oder mit der Fällung des Magnesiumammoniumphosphats ein Teil der Phosphorsäure als Ammoniumphosphat ausfällt, welches offenbar von dem Magnesiumammoniumphosphat eingeschlossen wird und so der nachträglichen Umwandlung in dieses Salz entgeht.

IX. Zusammenfassung der Resultate und Diskussion älterer Arbeiten.

Um einen Überblick über die Bedeutung der vorliegenden Arbeit für die Praxis zu geben, sollen die Ergebnisse hier kurz zusammengefasst werden. Aus der Diskussion der Befunde von Neubauer[1]), Järvinen[2]), Schmitz[3]) und Jörgensen[4]) wird hervorgehen, in wie weit sich dieselben mit den hier gefundenen Resultaten decken, beziehungsweise in wie weit sie Erklärung gefunden haben.

Es wurden mehrere Ursubstanzen auf ihre Verwendbarkeit bei der Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmung untersucht und festgestellt,

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **2**, 45 ff. und **4**, 251 ff.
[2]) Diese Zeitschrift **43**, 279 ff. und **44**, 333 ff.
[3]) Diese Zeitschrift **45**, 512 ff.
[4]) Diese Zeitschrift **45**, 273 ff.

dass von den nachgeprüften Salzen nur $NaNH_4HPO_4 . 4H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ höheren Ansprüchen an die Genauigkeit der Zusammensetzung genügen.

Das $MgNH_4PO_4$ fällt je nach der Fällungstemperatur als Monorespektive Hexahydrat aus, beziehungsweise es fallen Gemische von beiden, die sich in ihrer Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen, insbesondere auch bei Zimmertemperatur, wesentlich unterscheiden.

Die Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate unter Wasser ist 47 bis 48°; in einer Mutterlauge, die $MgCl_2$, NH_4Cl und NH_3 enthält, liegt sie höher.

Die Löslichkeit von Hydratgemischen schwankt erheblich je nach der Zusammensetzung. Es wurden für 25° Werte gefunden, die zwischen 0,08 und 0,135 *g* pro Liter liegen. Die Ursache der Schwankungen wurde aufgeklärt (siehe Seite 42 bis 45).

Die Änderung der Löslichkeit des Monohydrats und des Hexahydrats mit der Temperatur, sowie das Verhältnis der Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen sind für Wasser und eine Lösung von NH_3 n/109 + NH_4Cl n/10000 bestimmt worden (s. Tab. 19—21).

Aus den Versuchen geht ferner hervor, dass das Operieren mit Hexahydrat weit oberhalb der Umwandlungstemperatur, respektive mit Monohydrat bei tieferer Temperatur als 18°, die Gefahr in sich schliesst, dass sich das Magnesiumammoniumphosphat zersetzt, beziehungsweise dass grössere Mengen von Phosphorsäure in Lösung gehen. Die Ursache dafür dürfte die Bildung von Trimagnesiumphosphat sein. Die Zersetzung scheint vor allem dann einzutreten, wenn eine gewisse Konzentration an Magnesiumammoniumphosphat überschritten wird. Sie wurde sowohl in einem schwach sauren Lösungsmittel, als auch in Wasser, wie endlich in alkalischer Lösung beobachtet.[1])

Weiterhin wurde festgestellt, dass $Mg^{\cdot\cdot}$, OH', PO_4''' und HPO_4'' die Löslichkeit des Magnesiumammoniumphosphats erniedrigen, dass $H^{\cdot}$ auch in sehr geringer Konzentration dieselbe erhöht. $NH_4^{\cdot}$ allein drängt sie bei geringer Konzentration zurück, vermehrt sie bei grösserer Konzentration (siehe Seite 32/34).

Versuche über die Fällbarkeit von Magnesiumhydroxyd zeigten, dass besonders bei der Jörgensen'schen Methode die Gefahr der

[1]) Die OH'-Konzentration der letzteren betrug zirka $3{,}5 . 10^{-4}$ und war höher, als zum Beispiel die bei der Jörgensen'schen Methode auftretenden, obwohl dort Konzentrationen von NH_3 bis zu n/1 herrschen.

Ausfällung von Magnesiumhydroxyd besteht. Mit Hülfe des Ausdrucks

$$\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)} = \frac{1}{k_{NH_4OH}} \cdot \sqrt{\frac{L_{p_{Mg(OH)_2}}}{(Mg^{\cdot\cdot})}}$$

kann man für jede $(Mg^{\cdot\cdot})$ das maximale Verhältnis von (NH_4OH) zu (NH_4Cl) ermitteln, das eben noch erreicht werden darf, ohne dass Abscheidung von $Mg(OH)_2$ zu befürchten ist.

Endlich wird gezeigt, dass bei der Analyse mit der Möglichkeit der Ausfällung von Ammoniumphosphat gerechnet werden muss

Die Gesamtheit der Ergebnisse führte zu einer Änderung der Auffassung über gewisse Fehlerursachen bei der Phosphorsäure- und der Magnesiumbestimmung, wie die nachstehende Diskussion zeigen wird.

Für die Erklärung der Fehler bei beiden Bestimmungen sind besonders die Ansichten von Neubauer für spätere Bearbeiter mafsgebend geworden, die er in zwei Arbeiten niedergelegt hat[1]). Auf diese muss deshalb hier näher eingegangen werden.

Neubauer fällt bei der Phosphorsäurebestimmung aus salzsaurer Lösung von Magnesiumammoniumphosphat mit oder ohne Magnesiumchloridzusatz durch Zusatz von Ammoniak. Er stellt für die Fällung bei Zimmertemperatur drei Leitsätze auf, deren erster lautet:

»Der Niederschlag entsteht in neutraler oder ammoniakalischer Lösung, die keinen Magnesiumsalzüberschuss enthält. Die Folge ist: die in der Flüssigkeit vorhandenen Ammonsalze bewirken, dass der Niederschlag weniger Magnesia enthält, als der normalen Zusammensetzung entspricht. Dann ist ein Teil der Phosphorsäure bei starker Glut flüchtig und das Ergebnis fällt zu niedrig aus.«

Mit der Einschränkung, dass bei kleiner Phosphatkonzentration die Menge der flüchtigen Phosphorsäure sehr klein wird (was Neubauer selbst auch betont), dürfte der Satz gelten. Nur ist hervorzuheben, dass flüchtige Phosphorsäure auch dann auftreten kann, wenn während der Fällung überschüssiges Magnesiumsalz zugegen ist. Die in der ersten Arbeit gegebene Erklärung für die Flüchtigkeit der Phosphorsäure ist jedoch nicht ausreichend begründet und ich halte sie auf Grund meiner Erfahrungen für unwahrscheinlich. Es soll zunächst $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ ausfallen, das dann beim Glühen nach der Reaktion

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$$

Magnesiummetaphosphat liefert, welches allmählich unter Abgabe von Phosphorsäureanhydrid in Magnesiumpyrophosphat übergeht. Man kann

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **2**, 45 und **4**, 251 ff.

die Erscheinung, dass ein Teil der Phosphorsäure flüchtig ist, wie auf Seite 62 und 63 gezeigt worden ist, einfacher dadurch erklären, dass, unabhängig von der Magnesiumammoniumphosphatfällung eine Ausscheidung von Ammoniumphosphat eintritt, das sich nicht oder nicht vollständig unter Umwandlung in Magnesiumammoniumphosphat wieder auflöst. Das erscheint besonders dann möglich, wenn man annimmt, dass das Ammoniumphosphat von dem Magnesiumniederschlag eingeschlossen wird und sich darum der nachträglichen Umwandlung entzieht. Falls ein Einschliessen des Ammoniumphosphats stattfindet, kann auch dann Phosphorsäure flüchtig sein, wenn in der Fällungsflüssigkeit Magnesiumsalz im Überschuss vorhanden ist. Das eingeschlossene Salz wird nur langsam unter Bildung von Magnesiumammoniumphosphat reagieren, selbst wenn in der Lösung $Mg^{\cdot\cdot}$ in reichlichem Maße gegenwärtig ist. Die Tatsache, dass Neubauer bei sehr langsamem Zusatz von Ammoniak zu einer sauren Magnesiumammoniumphosphatlösung richtige Resultate erhält, besagt, dass in diesem Falle etwa entstandenes festes Ammoniumphosphat Zeit findet, sich während der langsamen Ausscheidung des Magnesiumniederschlags wieder aufzulösen. Damit deckt sich auch die Beobachtung von Jörgensen (l. c. Tabelle Seite 282), der findet, dass eine ganze Reihe von Lösungen bei 4-stündigem Stehen zu niedrige Resultate, bei 24-stündigem Stehen aber richtige liefert.[1]) Vermutlich tritt auch hier zunächst Fällung von Ammoniumphosphat ein, das sich zwar innerhalb 24 Stunden, nicht aber innerhalb 4 Stunden in Magnesiumammoniumphosphat umwandelt.

Järvinen ändert die Phosphorsäurebestimmungsmethode dahin ab, dass er die neutrale oder schwach alkalische Phosphatlösung langsam in die Magnesiumchloridlösung fliessen lässt; er fällt also in anderer Reihenfolge. Dann ist stets die Phosphationkonzentration in der Fällungsflüssigkeit sehr klein und deshalb besteht keine Gefahr der Mitfällung von Ammoniumphosphat mehr. Etwa schon vor der Vermischung ausgefallenes, festes Ammoniumphosphat wird besonders bei langsamer Vermischung mit der Magnesiumlösung glatt aufgelöst werden. Hohe ($NH_4^{\cdot}$) wirkt deshalb auch bei dieser Art der Ausführung nicht schädlich. Bei einigen Magnesiumbestimmungen, die Järvinen nach der Methode von

[1]) Obgleich die Lösungen von Jörgensen bis zu $^1/_1$ norm. in Bezug auf NH_3 sind, kann man sie als „schwach ammoniakalisch" bezeichnen. Denn dieses wirkt hier nur durch die Abspaltung von OH', das sich aber infolge der Gegenwart von NH_4Cl nur zwischen den Konzentrationen von etwa $1 - 20 \cdot 10^{-5}$ bewegt, wie Seite 58 berechnet wurde.

Gibbs[1]) ausführte, entstanden ebenfalls Niederschläge, die beim Glühen beträchtliche Mengen Phosphorsäure abgaben. Nach Gibbs wird die neutrale, siedende Magnesiumlösung durch Zusatz von überschüssiger Natriumammoniumphosphatlösung gefällt. Nach beendigter Fällung wird ein Drittel des Volumens 10-prozentiges Ammoniak zugesetzt. Hier ist $Mg^{''}$ während der Fällung stets im Überschuss zugegen, und die Lösung bleibt sauer bis neutral. Nach Neubauer hätte also ein Niederschlag mit dem richtigen Verhältnis von Magnesium zu Phosphorsäure ausfallen müssen. Wenn aber trotzdem flüchtige Phosphorsäure im Niederschlag vorhanden ist, so liegt das offenbar daran, dass Ammoniumphosphat mit ausfällt. Die Bedingungen dazu sind hier besonders günstig. Richtige Resultate erhielt Järvinen dagegen, als er ohne grösseren Phosphatüberschuss arbeitete und die Lösung langsam zutröpfelte. Dann können sich höchstens geringe Mengen Ammoniumphosphat abscheiden und auch diese erst, nachdem das Magnesium praktisch vollständig abgeschieden ist. Da sie überdies nicht eingeschlossen sind, verflüchtigen sie sich relativ leicht. Wenn Järvinen bei starkem Glühen etwas zu wenig Magnesium findet, so beruht dies wohl darauf, dass zwei Stunden nach Zugabe des konzentrierten Ammoniaks die Ausfällung des Magnesiums als Magnesiumammoniumphosphat noch nicht beendet ist. Dass grosse Ammoniumsalzkonzentrationen bei der Magnesiumbestimmung die Resultate, insbesondere bei schnellerem Zusatz des Phosphats, zu hoch ausfallen lassen, steht vollkommen im Einklang mit der Auffassung, dass festes Ammoniumphosphat die Analysenfehler bedingt.

Weiterhin kommt Neubauer zu dem Ergebnis, »dass bei Überschuss an Magnesiumsalz nur dann reines $MgNH_4PO_4$ ausfällt, wenn bei seinem Entstehen bloss gerade soviel freies Ammoniak vorhanden ist, als zu seiner Abscheidung eben ausreicht. Jeder Überschuss an Ammoniak bewirkt, dass der Niederschlag zu viel Magnesia enthält.« Dieser Satz schliesst die beiden Leitsätze 2 und 3 (Seite 258) in sich. Neubauer macht keine Angaben über die Konzentrationen des Magnesiumchlorids und des Ammoniumchlorids, die bei den Versuchen herrschten, auf Grund deren er den Satz aufstellte. Man kann daher nur Vermutungen über die bei ihm obwaltenden Verhältnisse aussprechen.

Er findet, dass bei schnellem Zusatz von Ammoniak zu einer neutralen oder schwach sauren Magnesiumammoniumphosphatlösung, die überschüssiges Magnesiumsalz enthält, die Resultate um grössere Beträge

[1]) Diese Zeitschrift **44**, 335.

zu hoch ausfallen, als bei langsamem Zutröpfeln. Im ersteren Falle herrschen im Augenblick des Zusammengiessens, ehe die Magnesiumammoniumphosphatausscheidung begonnen hat, relativ hohe Konzentrationen an $Mg^{\cdot\cdot}$, OH' und PO_4''', da die Lösung nach dem Vermischen zirka $2^1/_2\,^0/_0$ NH_3 enthält. Es sind also die Bedingungen für die Ausscheidung von $Mg_3(PO_4)_2$ oder $Mg(OH)_2$ gegeben. Damit ist umsomehr zu rechnen, je langsamer die Bildung von Magnesiumammoniumphosphat eintritt. Deshalb sind auch »die Schwierigkeiten bei der Herstellung eines reinen Niederschlages nicht so gross, bei Abwesenheit von Molybdänsäure«, in deren Anwesenheit die Ausfällung nach Neubauer langsamer vor sich geht. Setzte er das Ammoniak aber so langsam zu, dass die Hauptmenge des Niederschlages abgeschieden war, ehe die Lösung alkalisch wurde, dann kam er zu wesentlich besser stimmenden Resultaten. Auch dies ist leicht verständlich. Solange nämlich noch grössere Mengen von Magnesiumsalz und Phosphorsäure in der Lösung vorhanden sind, bleiben die Konzentrationen an OH' und PO_4''' stets sehr klein, so dass die Bedingungen zur Ausfällung von Trimagnesiumphosphat und Magnesiumhydroxyd nicht gegeben sind. Wenn schliesslich die Lösung alkalisch wird, sind die Konzentrationen an Magnesiumsalz und Phosphorsäure schon sehr klein, und es kann nur noch in sehr beschränktem Maße zur Bildung der störenden Beimengungen kommen. Dass auch hier molybdathaltige Lösungen schlechtere Resultate liefern, hängt wiederum mit der geringeren Ausscheidungsgeschwindigkeit zusammen: es sind dann noch grössere Magnesium- und Phosphorsäuremengen vorhanden, wenn alkalische Reaktion eintritt. Nicht recht verständlich ist, dass die Ammoniumsalzkonzentration ohne Einfluss sein soll, da ja doch die Hydroxylionkonzentration, und damit angenähert die Konzentration des PO_4''', umgekehrt proportional der $(NH_4^{\cdot})$ ist und diese beiden Ionen dafür bestimmend sind, wie weit die Löslichkeitsprodukte von Trimagnesiumphosphat und Magnesiumhydroxyd überschritten werden (s. Seite 29–31). Bei geringer $(NH_4^{\cdot})$ sollte der Fehler grösser sein als bei höherer.

Neubauer verzichtet schliesslich darauf, einen genau zusammengesetzten Niederschlag herzustellen und schlägt vor, die Phosphorsäure zunächst als Ammoniumphosphormolybdat und dann nach genauer Vorschrift nochmals in Form eines Magnesiumniederschlages zu fällen, der beim Glühen Phosphorpentoxyd abgibt. Für die dadurch bedingten Phosphorsäureverluste soll nach einer Tabelle eine Korrektion angebracht

werden, die bis zu 3 % der Gesamtphosphorsäure ausmachen kann. (Es sind zum Beispiel zu der gewogenen Menge $Mg_2P_2O_7$ hinzuzufügen:

bei 0,2 *g* 3,4 *mg*
» 0,34 *g* 10,5 *mg*).

Wenn man annehmen darf, dass die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure auch bei den Versuchen in molybdathaltiger Lösung durch teilweise Ausscheidung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphat bedingt ist [1]), dann erscheint es gewagt, mit so hohen Korrektionen zu arbeiten. Denn es dürfte schwer sein, so zu arbeiten, dass stets die vorausgesetzte Menge Ammoniumphosphat neben dem beständigeren Magnesiumammoniumphosphat im Niederschlag vorhanden ist. Der unstetige Verlauf der Korrektionskurve spricht übrigens dafür, dass bei ihrer Aufstellung ein unbekannter Einfluss im Spiele gewesen ist.

Nach der Methode von Schmitz fällt, wie der Versuch zur Darstellung von Magnesiumammoniumphosphat (siehe Seite 15 und 16) zeigt, zunächst vorwiegend $MgHPO_4$ aus. Da dieses bei Zimmertemperatur wesentlich leichter löslich ist, als das Magnesiumammoniumphosphat (in Wasser ist das Verhältnis der Löslichkeiten bei 25° etwa $2^1/_2 : 1$), und da das durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu der abgekühlten Lösung gebildete Magnesiumammoniumphosphat selbst bei dauerndem Rühren hartnäckig Übersättigung zeigt, so wird es verständlich, dass unter Umständen merkliche Mengen von Phosphorsäure gelöst bleiben, und dass die Resultate eventuell zu niedrig ausfallen können, wenn man »ohne umzurühren erkalten lässt und schon 10 Minuten nach Zusatz von konzentriertem Ammoniak abfiltriert«, wie es die Vorschrift verlangt. Schmitz selbst findet deshalb gelegentlich auch etwas zu wenig Phosphorsäure. Bei den von mir ausgeführten Analysen (s. Tab. 1, Seite 13) sind in einigen Fällen beträchtliche Mengen Salz gelöst geblieben, obgleich ich die Fällungen stundenlang stehen liess und öfters umrührte, ehe ich filtrierte. Durch diese Abänderung kommt nun aber eine andere schädliche Wirkung zur Geltung. Nach Zusatz von $^1/_5$ des Volumens 10-prozentigen Ammoniaks dürfte nämlich meistens das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds überschritten sein, und demgemäfs werden mehr oder minder beträchtliche Mengen davon ausfallen.

Ferner soll man »einen grossen Überschuss an Magnesiamischung und konzentrierter Ammoniumchloridlösung« zusetzen. Dieser Vorschrift

[1]) Die Seite 63 angegebenen Versuche über die Fällbarkeit von Ammoniumphosphat beziehen sich auf eine molybdatfreie Lösung.

entsprechen die Analysen 9 und 10 von Tabelle 1, Seite 13, die um 2,7 beziehungsweise 3,4 ‰ zu hoch ausfielen. Dabei wurde folgendermafsen verfahren:

50 *ccm* Na_2HPO_4-Lösung, entsprechend 0,79 *g* $Mg_2P_2O_7$, wurden mit 20 *ccm* gesättigter Ammoniumchloridlösung und 70 *ccm* Magnesiamischung versetzt. Dann wurden zirka 10 *ccm* 2-normale Salzsäure zur Auflösung des entstandenen Niederschlags zugefügt. Die Ausfällung geschah durch Zugabe von zirka 25 *ccm* $^1/_2$-prozentigen Ammoniaks. Schliesslich wurden 35 *ccm* 10-prozentiges Ammoniak zugesetzt. Das Gesamtvolumen betrug etwa 200 *ccm*.

Nach vollständiger Ausfällung war die Konzentration an Ammoniumchlorid etwa 0,15 n, an Ammoniak etwa 1 n und an Magnesiumchlorid etwa 0,06 molar. Daraus berechnet sich die Hydroxylionkonzentration zu zirka $1 \cdot 10^{-4}$. Das Ionenprodukt inbezug auf Magnesiumhydroxyd war also etwa $6 \cdot 10^{-2}$. $(1 \cdot 10^{-4})^2 = 6 \cdot 10^{-10}$, das heisst bedeutend grösser als das Löslichkeitsprodukt. Damit waren aber die Bedingungen zur Ausscheidung gegeben, und es wird erklärlich, dass die Resultate zu hoch ausfielen. Berechnet man, wie hoch $(Mg^{\cdot\cdot})$ in einer Lösung, für die $(OH') = 1 \cdot 10^{-4}$, höchstens sein darf, wenn man die Abscheidung von Magnesiumhydroxyd mit Sicherheit ausschliessen will, so ergibt sich der Wert

$$\frac{Lp_{Mg(OH)_2}}{(OH')^2} = \frac{12 \cdot 10^{-12}}{1 \cdot 10^{-8}} = 12 \times 10^{-4}.$$

Das heisst, in einer Lösung von Ammoniak und Ammoniumchlorid wie sie hier vorlag, darf der Magnesiumüberschuss nur minimal sein, wenn nicht die Gefahr der Mitfällung von Magnesiumhydroxyd bestehen soll. Wird mit weniger Ammoniumchlorid gearbeitet, so wächst das Ionenprodukt ziemlich stark an, da das Quadrat der (OH') in den Ausdruck eingeht und die Beziehung $(NH_4^{\cdot})(OH') = k_{NH_4OH}(NH_4OH)$ erkennen lässt, dass (OH') bei konstanter Ammoniakkonzentration umgekehrt proportional der Ammoniumionkonzentration ist. Es ist höchst wahrscheinlich, dass auch bei den Schmitz'schen Analysen und sicher bei denen, die mir zu niedrige Resultate lieferten, das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds überschritten gewesen ist. Dagegen scheint allerdings der Umstand zu sprechen, dass die Analysen von Schmitz fast nie zu hohe Werte ergeben haben, und dass mehrere meiner Analysen zu niedrig ausfielen, obgleich die Bedingungen zur Bildung von festem Magnesiumhydroxyd vorlagen. Dies findet jedoch seine Erklärung darin, dass eine Lösung inbezug auf Magnesiumhydroxyd bisweilen stark

und hartnäckig übersättigt sein kann, wie von Treadwell[1]) experimentell nachgewiesen worden ist. Er stellte folgende Versuche an:

25 *ccm* einer Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0,3124 *g*, wurden mit 75 *ccm* $^1/_1$ normal Ammoniaklösung gefällt.

Temperatur zirka 17°.

Mg gefällt nach sofort. Filtration	Von 100 Tl. Mg. wurden gefällt	Mg gefällt nach 24 Std.	Von 100 Tl. wurden gefällt
0,1521 *g*	48,7 %	0,2641	84,6 %.

Ein zweiter Versuch, der sich nur dadurch vom ersten unterscheidet, dass Niederschlag und Flüssigkeit miteinander geschüttelt wurden, gab folgendes Resultat:

Angewandt 0,3115 *g*.

Zeit nach der Fällung	Mg gefällt in *g*	Mg gefällt in %
$^1/_4$ Min.	0,1604	51,5
$^3/_4$ «	0,1630	52,4
1 «	0,1631	52,4
2 «	0,1755	56,3
30 «	0,2518	80,5
1 Stunde	0,2642	84,5
6 «	0,2702	86,7

Es erscheint hiernach wohl möglich, dass sich bei den Analysen wechselnde Mengen Magnesiumhydroxyd abscheiden, insbesondere, wenn schon kurze Zeit nach Zugabe des konzentrierten Ammoniaks filtriert und nicht aufgerührt wird. — Somit wird es durchaus verständlich, dass Schmitz niemals zuviel Magnesiumpyrophosphat fand. Bei meinen Analysen war die Zeit zwischen Fällung und Filtration gross genug, dass in einigen Fällen Ausscheidung eintreten konnte.

Man hat also bei der Schmitz'schen Methode mit zwei schwer kontrollierbaren Fehlerquellen zu rechnen. Filtriert man ohne Umrühren nach 10 Minuten, so kann ein Teil der Phosphorsäure noch nicht gefällt sein. Lässt man längere Zeit zwischen Ammoniakzusatz und Filtration stehen, so kann sich Magnesiumhydroxyd abscheiden. Obwohl die Analysen von Schmitz vorzüglich übereinstimmen, wird man zugeben müssen, dass es nicht leicht ist, die Fällungsbedingungen stets soweit konstant zu realisieren, dass mit Sicherheit richtige Resultate auskommen.

Bezüglich der Jörgensen'schen Methode muss auf Abschnitt 7 dieser Arbeit verwiesen werden. Die Fällung geschieht hier durch

[1]) Zeitschrift f. anorg. Chemie **37**, 328.

Zugabe von Magnesiumchloridlösung zu einer Phosphatlösung, welche Ammoniumchlorid und Ammoniak enthält. Für die auf Seite 57 ff. diskutierten 37 Konzentrationsverhältnisse, die zu richtigen Resultaten führen sollen, sind 11 gut stimmende Analysen angegeben. In 8 von diesen 11 Fällen ist das Löslichkeitsprodukt des Magnesiumhydroxyds überschritten gewesen; davon in einigen allerdings nur so weit, dass analoge Lösungen ohne Phosphat nur schwache Ausfällungen ergaben.

Ohne die Richtigkeit der Jörgensen'schen Analysen im mindesten anzweifeln zu wollen, halte ich dennoch den hier gegebenen Standpunkt für ausreichend begründet. Es erscheint mir durchaus nötig, die Konzentrationsbedingungen so weit einzugrenzen, dass die in Abschnitt 7 gegebene Formel $\left[\frac{(NH_4OH)}{(NH_4Cl)}\right]_{Max.} = \gamma \frac{1}{k_{NH_4OH}} \sqrt{\frac{Lp}{(Mg^{\cdot\cdot})}}$ für das maximale Verhältnis von (NH_4OH) (NH_4Cl) erfüllt ist. Sonst wird man immer mit der Möglichkeit zu rechnen haben, dass die Resultate zu hoch ausfallen. Dass dies bei den Jörgensen'schen Analysen nicht eintrat, ist wohl nur eine Folge der langsamen Ausscheidung des Magnesiumhydroxyds. Damit aber zu rechnen, dass bei der Analyse die instabile Übersättigung stets bis zur Filtration erhalten bleibt, erscheint bedenklich. Die beiden Tabellen, l. c. Seite 282, lassen deutlich erkennen, dass bei 24-stündigem Stehen die Ausscheidung weiter fortgeschritten ist, als bei 4-stündigem: mehrere Lösungen gleicher Konzentrationen gaben im ersteren Falle zu hohe, im letzteren richtige Resultate.

Es besteht die Absicht, eine Phosphorsäure- und Magnesiumbestimmungsmethode zu erproben, welche die hier gewonnenen Ergebnisse verwertet.

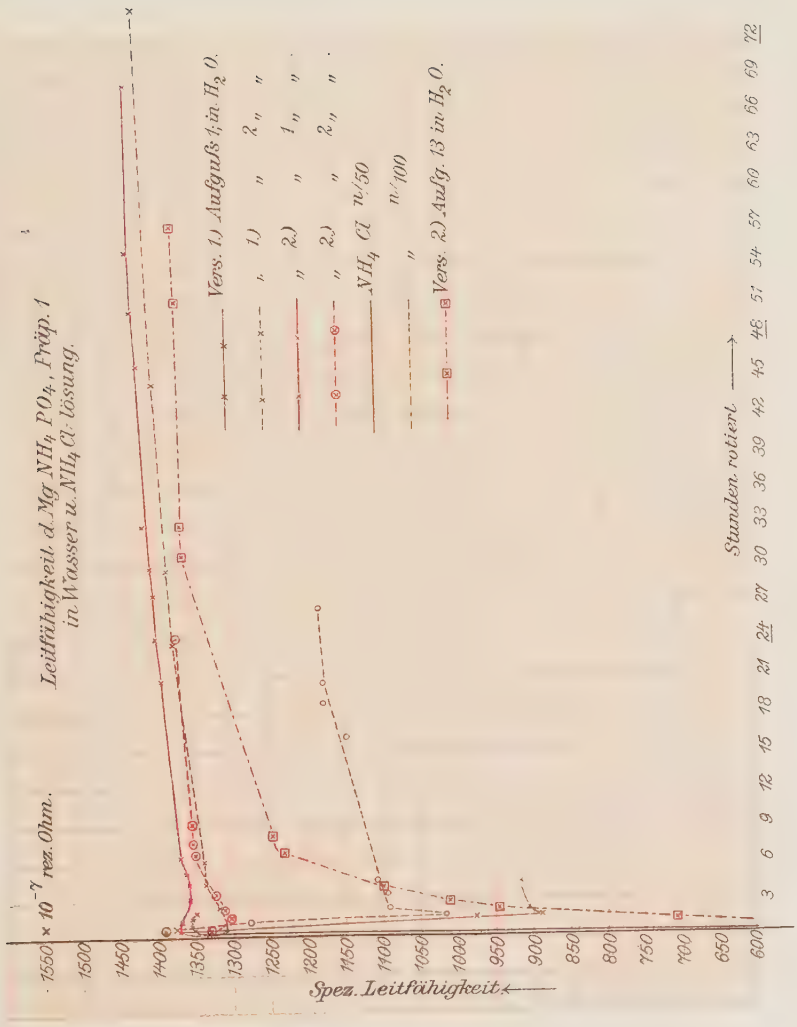
Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Herbst 1906 bis Sommer 1909 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Herrn Professor Le Blanc möchte ich für die mannigfache Anregung und die wohlwollende Förderung während meiner Tätigkeit am hiesigen Institut meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meinem verehrten Lehrer und Freunde, Herrn Professor Dr. W. Böttger, der mich zur Ausführung dieser Untersuchung anregte, fühle ich mich zu tiefem Dank verpflichtet für das mir während meiner Studienzeit stets und in reichem Maße entgegengebrachte tätige Interesse.

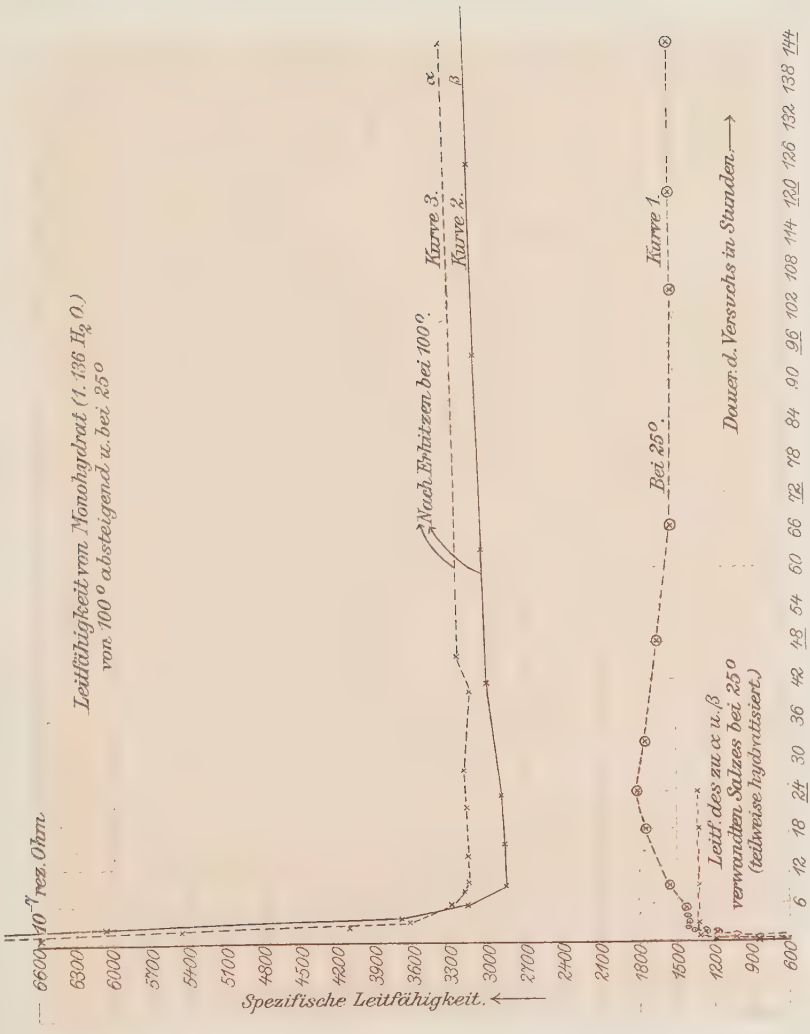
Vita.

Ich, Kurt Bube, evang.-luth. Konfession, wurde am 31. Juli 1885 als Sohn des Kaufmannes Adolf Bube in Leipzig geboren und genoß auf der dortigen Bürgerschule den ersten Unterricht. Von 1896 an besuchte ich die 2. Städt. Realschule zu Leipzig, die ich Ostern 1902 mit dem Reifezeugnis verließ. Von Sommer-Semester 1902 bis Sommer-Semester 1905 widmete ich mich dem Studium der Chemie am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig und legte während dieser Zeit das Verbandsexamen und die Ergänzungsprüfung in physikalischer Chemie ab. Von Herbst 1905 bis Herbst 1906 war ich am Öffentlichen Chemischen Laboratorium zu Döbeln tätig. Im Winter-Semester 1906 kehrte ich als Hilfsassistent an das Physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig zurück und wurde daselbst am 1. Oktober 1907 Assistent. Ostern 1909 legte ich an der Städtischen Ober-Realschule zu Halle die Reifeprüfung ab. Ich hörte die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Wiener, Wislicenus, Ostwald, Stobbe, Pfeffer, Rassow, Wagner, Zirkel, Dahms, Fischer, Böttger, Bodenstein, Hausdorff, Luther, Schall, Scholl, Le Blanc, Freundlich, Drucker, Reinisch, Cohen, Neumann, Schaum, Des Coudres und Fredenhagen.



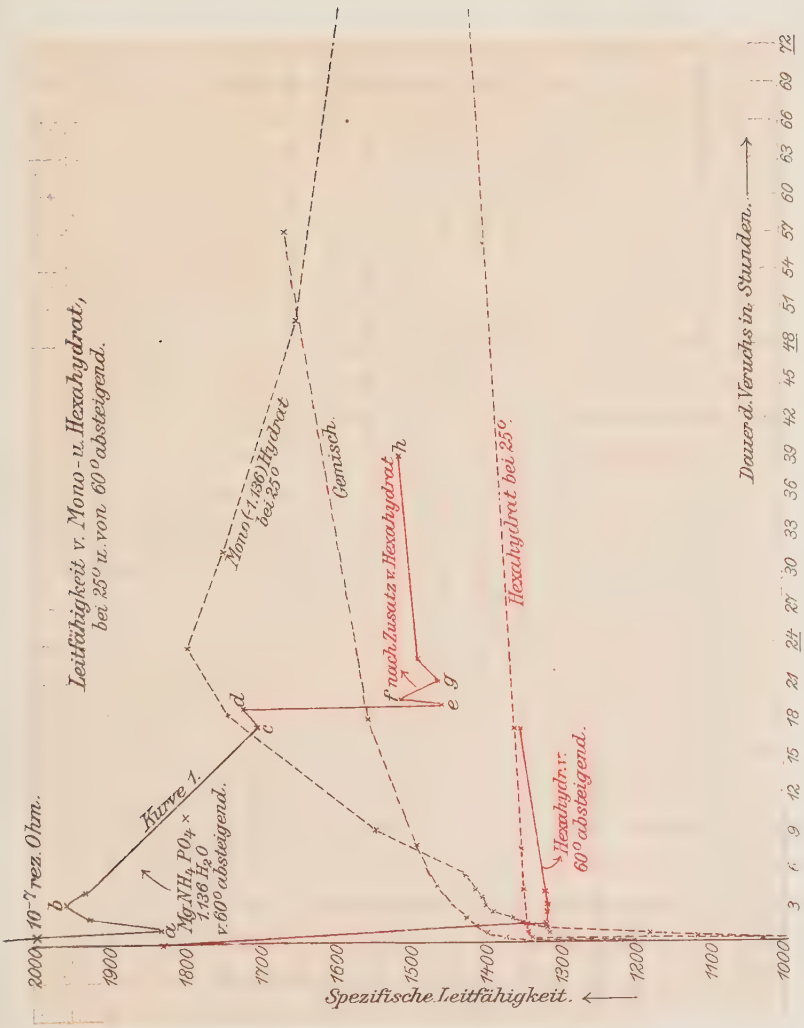
C.W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G Würzburg.



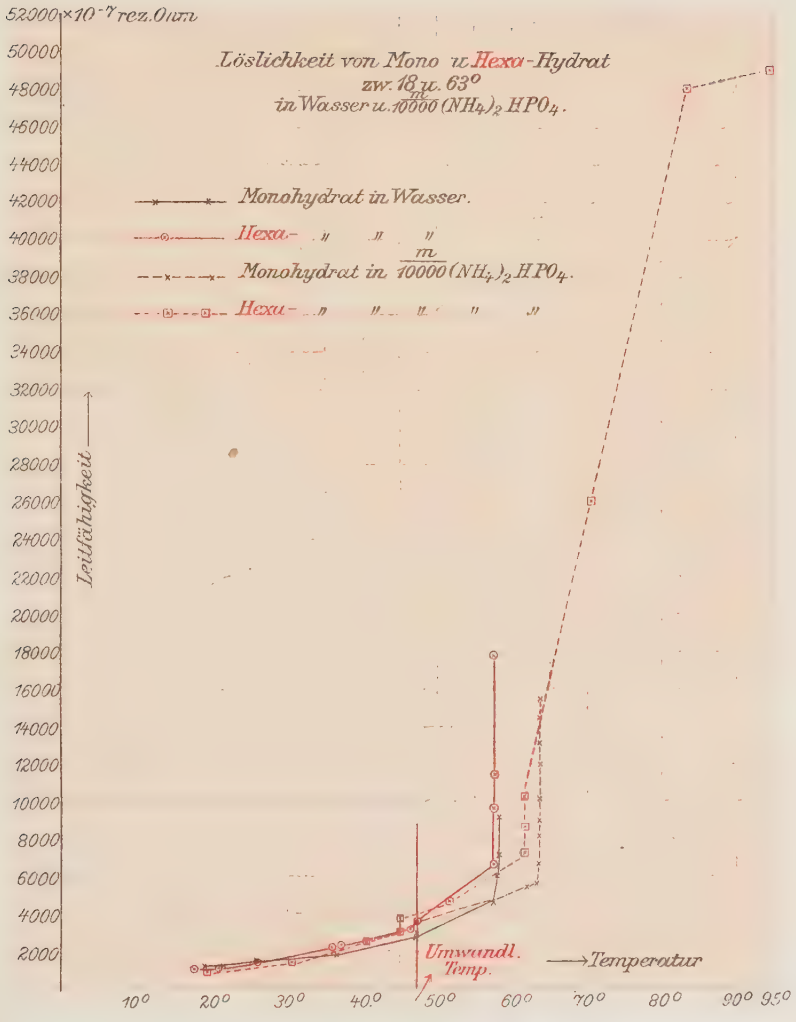
C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G. Würzburg



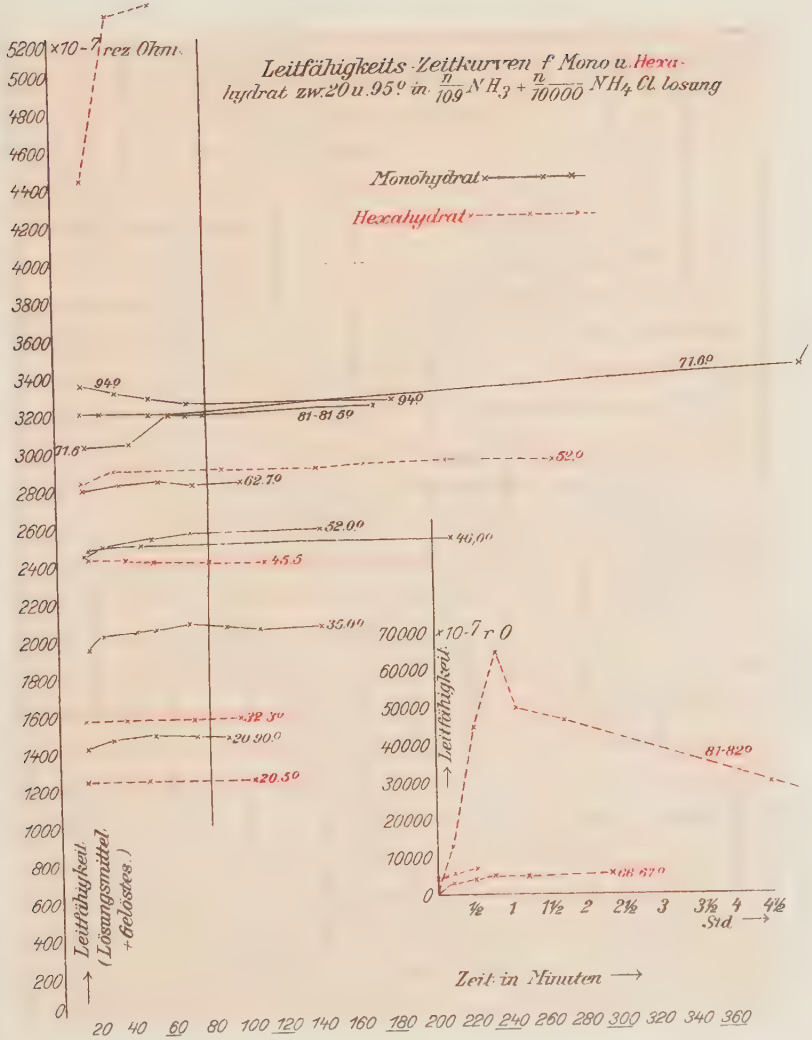
C.W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G. Würzburg.



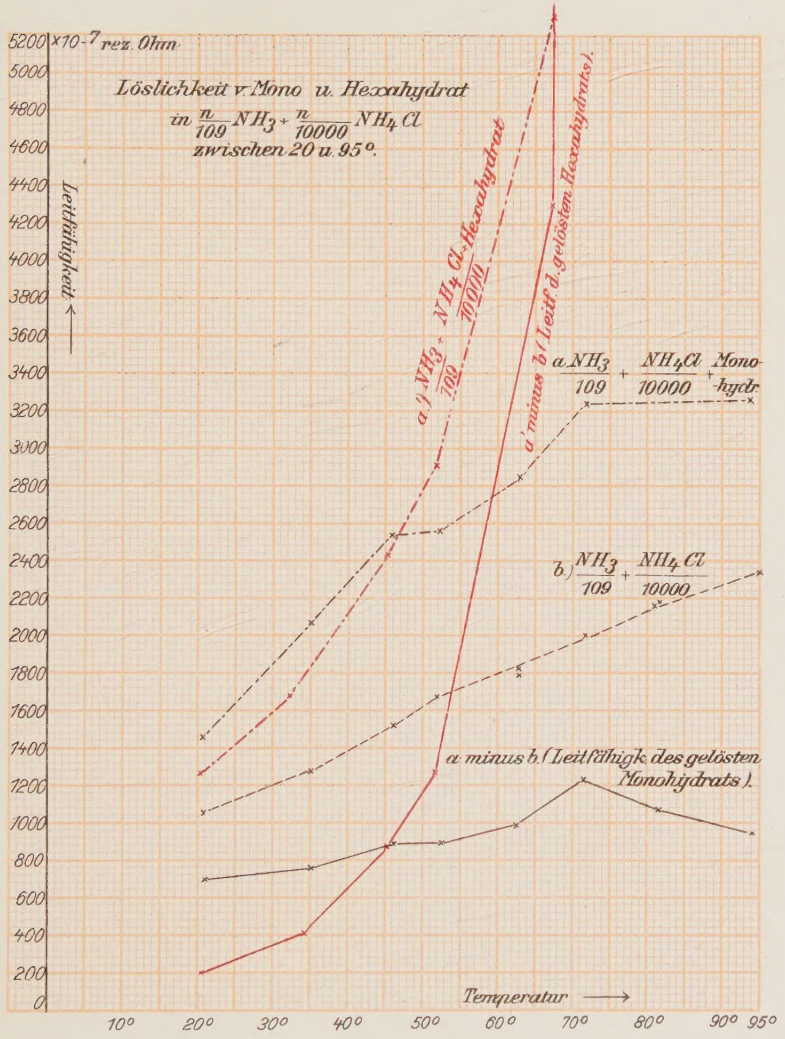
C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G. Würzburg.



C.W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G. Würzburg.



C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.

Königl. Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G. Würzburg.

Buchdruckerei von Carl Ritter, G. m. b. H. in Wiesbaden.